APR 21 1930

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-BERLIN, BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-RIGA, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-BRESLAU, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-FRANKFURT A. M., HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-ZÜRICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WIEGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

147. BAND, 1./2. HEFT

MIT 32 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben April 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

P. Walden, Untersuchungen in Kohlensäureestern. III. Leitfähigkeitsmessungen von starken binären Salzen in Lösungsmitteln mit den geringsten Dielektrizitätskonstanten. Beiträge zur Nernst-Thomson-Regel. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 1. 30) 1

Georg-Maria Schwab und *Hilde Knoell*, Geschwindigkeit einer Reaktion an der Grenzfläche zweier Lösungen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 1. 30) 32

Sven Palitzsch, Studien über die Oberflächenspannung von Lösungen. V. Über Oberflächenspannung, Oberflächenkonzentration und Aktivität. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 1. 29) 51

B. Abel, *H. Schmid* und *J. Weiss*, Kinetik der Salpetersäure. Oxydation von arseniger Säure. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 29. 1. 30) . . 69

James W. McBain, *Laurence H. Laurus* und *Albert V. Pitter*, Die Anwendung der Phasenregel auf das Seifensieden. Das System Natriumpalmitat—Wasser—Natriumchlorid. (Mit 17 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 8. 29) 87

R. O. Herzog, Notiz über die Berechnung des Molekulargewichtes von Flüssigkeiten aus dem Spannungskoeffizienten. (Eingegangen am 6. 2. 30) . . 119

H. Brunz und *A. Frumkin*, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. III. Platinierte Kohle als Wasserstoffelektrode. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 2. 30) 125

Nathaniel Thon, Zur Frage der Einheitlichkeit des elektrokinetischen Potentials. (Eingegangen am 30. 1. 30) 147

G. Ettisch und *A. Zwanzig*, Über Variabilität des elektrokinetischen Potentialsprunges. Vorläufige Mitteilung. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 27. 2. 30) 151

Bücherschau.

W. Wien und F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik 155

R. Kremann und Robert Müller, Handbuch der Allgemeinen Chemie. Bd. VIII: Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation. 1. Teil: Elektromotorische Kräfte 156

L. Michaelis, Oxydations- und Reduktionspotentiale 157

R. H. Fowler, The Passage of Electrons through Surfaces and Surface Films 158

Heinrich Kauffmann, Rhythmische Phänomene der Erdoberfläche 158

H. T. S. Britton, Hydrogen Ions. Their Determination and Importance in pure and Industrial Chemistry 158

E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. V: Methoden zum Studium der Funktionen der einzelnen Organe des tierischen Organismus 159

Armin Fonio, Das Fermentproblem. Zugleich Einführung in die Chemie der Lebensvorgänge 159

Carl Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen 160

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

B. Kamieński, Räumliche Asymmetrie polarer Moleküle und die elektrische Doppelschicht. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 2. 30.)

Hans Zocher und *Fritz Stickel*, Dunkelfeldkolloidchemie dünnster Filme auf Flüssigkeitsoberflächen. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 3. 30.)

Takeo Watasé, Die Bildungswärme des Cementits. (Eingegangen am 6. 3. 30.)

C. Drucker und *J. Meroz*, Die Adsorption von Gasgemischen an Glas. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 3. 30.)

Chem. Library
Harr

Inhalt von Band 147.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im März 1930. Seite

P. Walden, Untersuchungen in Kohlenwasserstoffen. III. Leitfähigkeitsmessungen von starken binären Salzen in Ionisierungsmitteln mit den geringsten Dielektrizitätskonstanten. Beiträge zur Nernst-Thomson-Regel. (Mit 2 Figuren im Text) 1
Georg-Maria Schwab und *Hilde Knoell*, Geschwindigkeit einer Reaktion an der Grenzfläche zweier Lösungen. (Mit 6 Figuren im Text) 38
Sven Palitzsch, Studien über die Oberflächenspannung von Lösungen. V. Über Oberflächenspannung, Oberflächenkonzentration und Aktivität. (Mit 2 Figuren im Text) 51
E. Abel, H. Schmid und *J. Weiss*, Kinetik der Salpetersäure. Oxydation von arseniger Säure. (Mit 1 Figur im Text) 69
James W. McBain, Lawrence H. Lazarus und *Albert V. Pitter*, Die Anwendung der Phasenregel auf das Seifensieden. Das System Natriumpalmitat—Wasser—Natriumchlorid. (Mit 17 Figuren im Text) 87
R. O. Herzog, Notiz über die Berechnung des Molekulargewichtes von Flüssigkeiten aus dem Spannungskoeffizienten 118
B. Bruns und *A. Frumkin*, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. III. Platinierte Kohle als Wasserstoffelektrode. (Mit 3 Figuren im Text) . 125
Nathaniel Thon, Zur Frage der Einheitlichkeit des elektrokinetischen Potentials 147
G. Ettisch und *A. Zwanzig*, Über Variabilität des elektrokinetischen Potentialsprungs. Vorläufige Mitteilung. (Mit 1 Figur im Text) 151

Bücherschau.

W. Wien und F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik 155
R. Kremann und Robert Müller, Handbuch der allgemeinen Chemie. Bd. VIII: Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation. 1. Teil: Elektromotorische Kräfte 156
L. Michaelis, Oxydations- und Reduktionspotentiale 157
R. H. Fowler, The Passage of Electrons through Surfaces and Surface Films 158
Henning Kaufmann, Rhythmische Phänomene der Erdoberfläche 158
H. T. S. Britton, Hydrogen Ions. Their Determination and Importance in pure and industrial Chemistry 158
E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. V: Methoden zum Studium der Funktionen der einzelnen Organe des tierischen Organismus 159
Andor Fodor, Das Fermentproblem. Zugleich Einführung in die Chemie der Lebenserscheinungen 159
Carl Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen 160

Heft 3.

Ausgegeben im April 1930.

M. Straumanis, Das elektrochemische Verhalten und die Auflösungsgeschwindigkeit von Zinkeinkristallen in Schwefelsäure. (Mit 14 Figuren im Text). 161
P. Rehbinder und *A. Taubmann*, Grenzflächenaktivität und Orientierung polarer Moleküle in Abhängigkeit von der Temperatur und der Natur der Trennungsfläche. VI. Grenzflächeneigenschaften aromatischer Amine und ihrer Salze. (Mit 6 Figuren im Text) 188
Z. W. Wolkowa, Ein Beitrag zur inneren Reibung und Diffusion in Glycerin-Wassergemischen. II. (Mit 3 Figuren im Text). 206
W. A. Plotnikow und *W. A. Kikez*, Elektrochemische Untersuchung des Systems $AlBr_3$—KBr in Äthylenbromid. (Mit 2 Figuren im Text) 215
W. A. Plotnikow und *Sophie Jakubson*, Elektrochemische Untersuchung des Systems $AlBr_3$—KBr in Toluol und Xylol. (Mit 1 Figur im Text) . . 227
Wanda Wyczałkowska, Einige Bemerkungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Monobrombernsteinsäure. (Erwiderung an A. Ölander.) (Mit 6 Figuren im Text) 231
Arne Ölander, Weitere Bemerkungen über die Brombernsteinsäure. (Antwort an Wanda Wyczałkowska.) (Mit 1 Figur im Text) 233

Bücherschau.

Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 20, 2. Teil: A. König, Geometrische Optik 236
M. Laschin, Der flüssige Sauerstoff. Seine Aufbewahrung, sein Transport und seine Erzeugung . 237
Otto Brunck, Clemens Winklers Lehrbuch der technischen Gasanalyse 237
Mitteilungen der deutschen Materialprüfanstalten. Sonderheft IX. Arbeiten aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung und dem Staatlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem 238
Julius Schmidt, Lehrbuch der organischen Chemie 238
Eingegangene Bücher 239

Heft 4.

Ausgegeben im April 1930.

Seite

K. Fajans und *H. Kohner*, Bemerkungen zu alten und neuen Arbeiten über die Refraktion von Elektrolyten. XIV. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen". (Mit 13 Figuren im Text) 241

A. Hantzsch und *F. Dürigen*, Bemerkungen zu alten und neuen Arbeiten über die Refraktion von Elektrolyten. (Mit 1 Figur im Text) 263

W. Heuse, Molvolumen von Kohlenwasserstoffen und einigen anderen Verbindungen bei tiefer Temperatur. (Mit 1 Figur im Text) 266

Werner Fischer und *Wilhelm Klemm*, Darstellung der für die vorhergehende Arbeit gebrauchten Präparate und Daten zu ihrer Charakterisierung . . 275

W. Heuse, Dilatometrische Beobachtung des Umwandlungspunktes des Methans. (Mit 3 Figuren im Text) 282

B. Kamienski, Räumliche Asymmetrie polarer Molekeln und die elektrische Doppelschicht. (Mit 2 Figuren im Text) 288

A. Hantzsch und *W. Kröber*, Über die Salzbildung des Acetessigesters und Acetylacetons. (Mit 2 Figuren im Text) 293

M. M. Popoff, *A. Bundel* und *W. Choller*, Die Bildungswärme von Mischkristallen der Reihe *KCl—KBr*. (Mit 1 Figur im Text) 302

Bücherschau.

Robert L. Parker, Kristallzeichnen 319

Druckfehlerberichtigung 320

Heft 5.

Ausgegeben im Mai 1930.

Eugen Spitalsky und *N. I. Nekrassow*, Die kathodische Polarisation des Quecksilbers. (Mit 10 Figuren im Text) 321

Mark Rabinowitsch, Zur Frage über die Natur der elektrolytischen Dissoziation 345

C. Drucker und *J. Marxen*, Die Adsorption von Gasgemischen an Glas. (Mit 5 Figuren im Text) 371

Takeo Watasé, Die Bildungswärme des Cementits 390

Bücherschau.

Emil Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lieferung 287 396

Emil Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lieferung 288 396

Hans Pfeiffer, Elektrizität und Eiweisse, insbesondere des Zellplasmas. Band 21 der Naturwissenschaftlichen Reihe der wissenschaftlichen Forschungsberichte 397

Ernst Gellhorn„ Das Permeabilitätsproblem 398

F. J. G. Rawlins und A. M. Taylor, Infra-Red Analysis of Molecular Structure 398

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. III: Physikalisch-chemische Methoden, Teil A, Heft 8. Lieferung 311 399

Heinrich Biltz, Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie 399

Heinrich Biltz, Qualitative Analyse unorganischer Substanzen 400

Emil Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Charles Gränacher, Die neueren Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung der Proteine. Abt I, Teil 11, Heft 4, Lieferung 306, S. 633—875 400

Heft 6.

Ausgegeben im Mai 1930.

Hans Zocher und *Fritz Stiebel*, Dunkelfeldmikroskopie dünnster Filme auf Flüssigkeitsoberflächen. (Mit 8 Figuren im Text) 401

K. v. Auwers, Über Atomrefraktionen des Stickstoffs 436

Karl Jellinek und *Alexis Golubowski*, Über die Dampfspannungen geschmolzener Mischungen von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ bei höheren Temperaturen. (Mit 5 Figuren im Text) 461

E. Lange und *R. Berger*, Ein neuer quantitativer Fall potentialbestimmender Ionenadsorption. Bemerkungen zur Arbeit von Bruns und Frumkin. (Mit 1 Figur im Text) 470

Bücherschau.

Alfred Hay, Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. 473

A. v. Antropoff und M. v. Stackelberg, Atlas der physikalischen und anorganischen Chemie . . 474

Eingegangene Bücher 475

Untersuchungen in Kohlenwasserstoffen.

III. Leitfähigkeitsmessungen von starken binären Salzen in Ionisierungsmitteln mit den geringsten Dielektrizitätskonstanten. Beiträge zur Nernst-Thomson-Regel.

Von

P. Walden.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 1. 30.)

In Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol) und in Halogenkohlenwasserstoffen der Äthylen-, Äthan- und Methanreihe, sowie in Äther, d. h. in Lösungsmitteln mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 2{\cdot}1$ bis $4{\cdot}95$, werden tetraalkylierte Ammoniumsalze und andere auf ihr elektrolytisches Leitvermögen untersucht. Die Lösungen in Äther und in Chloroform werden erstmalig bis zu sehr hohen Verdünnungen hinauf ($v \gtrsim 100000$) gemessen. Mit Hilfe der Regel $\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$ werden die Grenzwerte λ_∞ berechnet und dann die klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ für die Lösungen in den verschiedenartigen Ionisierungsmitteln abgeleitet. An der Hand dieser Dissoziationsgrade α der typischen binären „starken" Salze und der Dielektrizitätskonstanten ε der entsprechenden Lösungsmittel wird dann der Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsvermögen und der Grösse des ε-Wertes teils qualitativ, teils quantitativ veranschaulicht.

Das NERNST-THOMSONsche Prinzip (1893) stellte erstmalig für wässerige und nichtwässerige Lösungsmittel den Zusammenhang zwischen deren ionisierender Kraft und der Dielektrizitätskonstante (DK) ε fest: je grösser die DK ε des Ionisierungsmittels, um so stärker ist die elektrolytische Dissoziation (bzw. um so grösser die schwächende Wirkung auf die zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen tätige elektrostatische Anziehung). Der Prüfung und Bestätigung dieses Prinzips hat eine über mehrere Jahrzehnte ausgedehnte Arbeit meinerseits gedient (seit 1905), und bei der Aufsuchung neuer Ionisierungsmittel mit bestimmter Ionisierungskraft habe ich mich dieses Prinzips mit Erfolg bedient. Um das ganze grosse Gebiet der flüssigen Ionisierungs- und Lösungsmittel, mit den DK $\varepsilon \geqslant 80$ (Wasser) bis $\varepsilon \geqslant 2$ (Benzol), möglichst einheitlich und gleichartig zu durchforschen, bedurfte es eines geeigneten Elektrolyten, d. h. eines in allen Lösungsmitteln genügend löslichen Salzes, dessen elektrochemischer Typus einfach (binär), also H^+X^-, dessen Elektrolytnatur eindeutig (d. h. als typischer „starker" Elektrolyt) bestimmt war. So wurde der Typus

der tetraalkylierten Ammoniumsalze $N(R)_4 . X$ gewählt, und von ihm nacheinander Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$ bzw. -pikrat $N(C_2H_5)_4 . OC_6H_2(NO_2)_3$, dann Tetrapropylammoniumjodid und -pikrat, schliesslich Tetraamylammoniumjodid, -pikrat bzw. $N(C_5H_{11})_4 . X$ bevorzugt, um den Löslichkeitshemmungen der entsprechenden Medien Rechnung zu tragen.

Mit den wässerigen[1]) Lösungen beginnend (Wasser $\varepsilon = 81$) sind dann durch möglichst weit getriebene Verdünnungen (bis zu $v = 1$ Million Liter) Leitfähigkeitsmessungen in typischen Ionisierungsmitteln in absteigender Reihenfolge der DK durchgeführt worden, und zwar in den Alkoholen [Methyl-[2]) und Äthylalkohol, $\varepsilon = 35$ und 25], Ketonen [Aceton[3]), $\varepsilon = 21$], Nitrilen [Acetonitril[4]), $\varepsilon = 36$], Äthylenchlorid[5]) ($\varepsilon = 10$), Tetrachloräthan[6]) ($\varepsilon = 8{\cdot}15$) und Dichloräthylen[6]) ($\varepsilon \sim 6{\cdot}7$). Es verblieb noch das Gebiet der flüssigen Medien, deren DK die geringsten Werte ($\varepsilon \geqq 2$ bis 4 bis 5) aufweisen. Diese Lücke auszufüllen, also Beiträge über die Grössenordnung der Leitfähigkeit λ_v überhaupt, sowie über den Gang des Leitvermögens mit der Verdünnung v zu liefern, sind die nachfolgenden Messungen bestimmt.

Vielfach werden die sauerstofffreien Lösungsmittel, insbesondere die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe, z. B. Chloroform $CHCl_3$, Tetrachloräthan $CHCl_2 . CHCl_2$, Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$, Tetrachlormethan CCl_4, sowie Benzol, Toluol und andere als „nichtionisierende Lösungsmittel" gekennzeichnet[7]). Dem stehen gegenüber die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen, die z. B. ich[8]) selbst (1911 bis 1915) an einer grossen Schar von mono-, di-, tri- und tetraalkylierten Ammoniumsalzen durchgeführt hatte, und zwar in: Chloroform, Methylenchlorid CH_2Cl_2, Tetrachlormethan CCl_4, Methyljodid CH_3J, Schwefelkohlenstoff CS_2, Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$, Äthylbromid C_2H_5Br, Propylchlorid C_3H_7Cl, Allylchlorid C_3H_5Cl, Benzol C_6H_6, Toluol $C_6H_5 . CH_3$, Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$, kurz, durchweg in sauerstofffreien Lösungsmitteln, die aber durchweg sich als mehr oder weniger gute Ionisierungsmittel erwiesen.

[1]) Walden und Ulich, Z. physikal. Ch. **106**, 49. 1923. **107**, 219. 1923. [2]) Walden, Ulich und Laun, Z. physikal. Ch. **114**, 275, 297. 1924. [3]) Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Ch. **123**, 429. 1926. [4]) Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 269. 1929. [5]) Walden und Busch, Z. physikal. Ch. **140**, 89. 1929. [6]) Walden und Gloy, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 395. 1929. [7]) Vgl. z. B. A. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 627ff. 1925. Z. physikal. Ch. **125**, 251. 1927. [8]) Walden, Bl. Acad. St. Petersburg **1912**, 305, 1055. **1913**, 907, 987, 1075. **1915**, 789, 1502.

Lösungsmittel.

Für die Zwecke der Leitfähigkeitsuntersuchungen wurden die nachbenannten Lösungsmittel verwendet: Benzol C_6H_6, Toluol $C_6H_5 . CH_3$, Trichloräthylen $CHCl:CCl_2$, Pentachloräthan $CCl_3.CHCl_2$ und Chloroform $CHCl_3$, also Medien, die sauerstofffrei sind, zur Gruppe der Kohlenwasserstoffe gehören, und durch die geringsten DK ($\varepsilon = 2{\cdot}2$ bis $4{\cdot}95$) sich kennzeichnen. Man betrachtet und benennt sie oft als „Isolatoren". Hinsichtlich der Vorbehandlung (zwecks Reinigung) dieser Flüssigkeiten sei folgendes bemerkt.

I. Benzol. Sdp. 80·4°, DK 2·26 (bzw. 2·17 bei 72°).

Reines Benzol für Molekulargewichtsbestimmungen von Kahlbaum wurde mit Natrium entwässert und mittels einer durch Glasschliff zusammengefügten Apparatur destilliert, um Verunreinigungen durch Auslaugen des Korkes zu vermeiden. Auch das Aufbewahrungsgefäss war durch Glasschliff mit der Apparatur verbunden. Durch ein in den Schliff eingesetztes Glasrohr konnte die Luft entweichen. Es wurde mit einem Chlorcalcium-Natronkalkrohr verschlossen, so dass von aussen keine Feuchtigkeit eindringen konnte. Für die Messungen wurde nur die mittlere Fraktion genommen. Sie zeigte keine messbare Eigenleitfähigkeit und wurde beim Berechnen der λ_v-Werte unberücksichtigt gelassen.

II. Toluol, Sdp. 110·9°, DK 2·31 (bzw. $\varepsilon = 2{\cdot}2$ bei 72°).

Dieses Lösungsmittel war ebenfalls ein reines Kahlbaumsches Produkt und wurde genau so behandelt wie Benzol. Die Eigenleitfähigkeit war ebenfalls unmessbar klein und wurde unberücksichtigt gelassen.

III. Trichloräthylen $CH.Cl:CCl_2$, Sdp. 87°, DK 3·42[1]).

Dieses Solvens stammte von der Firma Dr. Wacker, München, und war ein technisches Produkt. Es wurde zunächst mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und dann mehrere Male destilliert. Der genau bei 87° übergehende Anteil wurde besonders aufgefangen und nochmals längere Zeit mit geglühter Pottasche getrocknet. Für die Messungen fand nur die mittlere Fraktion Verwendung. Die Eigenleitfähigkeit war nicht messbar.

IV. Pentachloräthan $CCl_3 . CHCl_2$, Sdp. 159°, DK 3·76[1]). (162°, Timmermans.)

Die Reinigung war die gleiche wie beim Trichloräthylen. Es zeigte keine messbare Eigenleitfähigkeit.

---

[1]) Walden und Werner, Z. physikal. Ch. **111**, 465. 1924.

V. Chloroform $CHCl_3$, Sdp. 61·2°, DK 4·95.

Die Reinigung geschah durch Waschen mit Wasser, scharfes Trocknen mit calciniertem Soda und Phosphorpentoxyd, und durch eine fraktionierte Destillation über calciniertem Na_2CO_3. Die Eigenleitfähigkeit betrug $\varkappa < 10^{-10}$.

VI. Äthyläther $(C_2H_5)_2O$, Sdp. 34·5°, DK 4·35.

Der absolute Äther „Kahlbaum" wurde mit metallischem Natrium behandelt und über frischem *Na*-Metall destilliert. Eigenleitfähigkeit bei 0°; $\varkappa < 10^{-11}$ [1]).

Als Leitfähigkeitsgefäss wurde das von P. Walden, Ulich und Laun [2]) beschriebene benutzt, da es eine sehr kleine Kapazität besitzt. Sie wurde mit Hilfe einer $^1/_{100}$ und $^1/_{200}$ norm. *KCl*-Lösung nochmals bestimmt und ergab den Wert 0·0805. Während der Messungen wurde sie öfter nachkontrolliert, es wurden keine Veränderungen festgestellt. Die bei P. Walden, Ulich und Laun beschriebene Löslichkeit des Glases konnte nicht mehr wahrgenommen werden. Selbst nach 24 Stunden war keine Veränderung der Leitfähigkeit festzustellen. Der grösste Teil der Messungen erfolgte bei 25° und wurde in einem Thermostaten mit Thermoregulator und selbsttätigem Rührwerk ausgeführt. Das geeichte Thermometer war in $^1/_{10}$° eingeteilt, und liess somit Unterschiede von 0·01° noch gut erkennen. Für die Messungen bei 72° wurde ein Temperaturbad benutzt, das aus zwei ineinanderstehenden grossen mit Wasser gefüllten Bechergläsern bestand. Um die Verdampfung des Wassers zu verhindern, wurde die Oberfläche mit flüssigem Paraffin bedeckt.

Elektrolyte.

Für die Wahl der Salze waren die oben erwähnten Umstände massgebend, und zwar: 1. die Salze mussten dem Typus der starken binären Salze mit einwertigen Ionen entsprechen, sowie 2. in den oben angeführten Lösungsmitteln löslich sein. Diesen Forderungen schienen zu entsprechen: Silberperchlorat $AgClO_4$ (löslich in Benzol und Toluol), Tetraamylammoniumjodid, -rhodanid, -perchlorat und -pikrat (löslich in Benzol), letzteres Salz $N(C_5H_{11})_4 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$ als besonders grossioniges, war auch in Toluol, Trichloräthylen, Penta-

[1]) Die Messungen in den Lösungsmitteln I bis IV wurden von Herrn Dr. H. Gloy (1927), diejenigen in Äther und Chloroform von Herrn Dr. E. J. Birr (1929) ausgeführt. Beiden Mitarbeitern sei auch an dieser Stelle mein Dank ausgesprochen. [2]) Walden, Ulich und Laun, Z. physikal. Ch. **114**, 278. 1925.

chloräthan und Äther löslich, während in Chloroform — unter den vielen löslichen Salzen — das Chlorid und Pikrat des Tetraäthylammoniums bevorzugt wurde.

I. Lösungen in Benzol.

Von den Salzen wurde zuerst ein typisches anorganisches Salz, das Silberperchlorat $AgClO_4$, zur Untersuchung herangezogen. Bekanntlich verhält es sich eigenartig, es ist hygroskopisch und leicht löslich in Wasser und in Alkohol, es ist aber auch löslich in Benzol und in Toluol. In Wasser und Alkohol verhält es sich wie ein echtes Salz, trotzdem muss es nach HANTZSCH[1]) ein „Pseudosalz" sein. Da dasselbe sehr hygroskopisch ist, bereitet das Herstellen der Lösungen einige Schwierigkeiten. Es wurde folgendermassen verfahren: Das vorher im Trockenschrank (bei 150°) vollkommen entwässerte und in einem gut verschlossenen braunen Wägeglas im Exsiccator aufbewahrte $AgClO_4$ wurde gewogen und dann möglichst schnell ein Teil davon in das vorher mit einer abgemessenen Menge Benzol gefüllte Leitfähigkeitsgefäss geschüttet. Aus der Gewichtsdifferenz des Wägeglases vor und nach dem Anschütten konnte die eingewogene Menge $AgClO_4$ bestimmt werden. Bei 25° war die Löslichkeit des $AgClO_4$ in Benzol zu gering, um die Leitfähigkeit feststellen zu können. Es wurde deshalb $t = 72°$ gewählt.

Tabelle 1. $AgClO_4$ in Benzol. Mol.-Gew. 207·34. $t = 72°$.

v	$\sqrt[3]{v}$	$\varkappa \cdot 10^7$	λ_v
1·21	1·06	604·3	0·08
2·35	1·33	26·07	0·0066
2·49	1·35	8·4	0·0046
3·86	1·45	2·089	0·0008
15·9 (vgl. Tab. 3b)		0·0747	0·00012

Das besondere Verhalten dieser Lösung fällt ohne weiteres in die Augen. Die erste der tabellierten Verdünnungen entspricht nahezu einer Normallösung. Das gelöste Salz ist ein typischer Elektrolyt, die Versuchstemperatur ist hoch ($t = 72°$). Der Zahlenwert von λ_v ist trotzdem äusserst gering ($\lambda_{1\cdot2} = 0·08$). Schreiten wir von der erstgenannten grossen Konzentration zu geringeren Konzentrationen vor, etwa zu $v = 3·86$, so entspricht dieser dreifachen Verdünnung eine Abnahme des Äquivalentleitvermögens λ_v um das Hundertfache des Anfangswertes. Geht man zu noch höheren Verdünnungen über (etwa

[1]) HANTZSCH und DÜRIGEN, Z. physikal. Ch. **134**, 438. 1928.

$v = 15{\cdot}9$), so begegnet man so geringen Leitfähigkeiten ($\varkappa$ ist bereits 10^{-9}), dass man von einer weiteren Verfolgung der Untersuchung absehen muss.

Die Leitfähigkeit ist aber noch dadurch bemerkenswert, dass sie mit zunehmender Temperatur eine Zunahme — wie die echten Elektrolytlösungen — zeigt. Ausserdem unterliegt die Leitfähigkeit einer Zeitwirkung, eine gealterte Lösung weist eine erhöhte Leitfähigkeit auf (vgl. Tabelle 3a).

Tabelle 2. Temperatureinfluss auf $AgClO_4$ in Benzol. $v = 2{\cdot}91$.

t°	$\varkappa \cdot 10^7$	λ_v	
60	3·39	0·000 9	Intervall 50–60° $c = 0{\cdot}0053$
50	3·23	0·00094	„ 40–50° $c = 0{\cdot}0056$
40	3·06	0·00089	„ 40–60° $c = 0{\cdot}0056$

Der Temperaturkoeffizient ist positiv, die benzolischen Lösungen des Silberperchlorats verhalten sich also ähnlich den Lösungen der gewöhnlichen Elektrolyte in den guten Ionisierungsmitteln.

Tabelle 3a. Änderung der Leitfähigkeit des $AgClO_4$ in Benzol mit der Zeit. $v = 1{\cdot}89$. $t = 59^\circ$.

Zeit	$\varkappa \cdot 10^5$	λ_v
$6^{25\,h}$	7·08	0·0141
$6^{30\,h}$	7·16	0·0142
$6^{40\,h}$	7·27	0·0144
$6^{50\,h}$	7·39	0·0147
$7^{05\,h}$	7·49	0·0149
$8^{10\,h}$	7·73	0·0153
$8^{20\,h}$	7·76	0·0154

Um zu zeigen, dass die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit beim $AgClO_4$ in Benzol nicht etwa durch die Elektroden verursacht wird, wurde ein Teil der Lösung gleich nach der Bereitung gemessen, während der andere Teil im luftdicht verschlossenen Messkolben 4 Tage lang sich selbst überlassen wurde. Nach dieser Zeit wurde die Lösung zunächst 2 Stunden im Messkolben auf 72° erwärmt, und dann im Leitfähigkeitsgefäss gemessen. Nachstehende Tabelle gibt das Resultat wieder. Verdünnung $v = 15{\cdot}9$.

Tabelle 3b. $AgClO_4$ in Benzol. $t = 72^\circ$.

v	$\varkappa \cdot 10^9$	λ_v	
15·9	7·079	0·000113	
15·9	7·467	0·000119	(Wert nach 4 Tagen.)

II. Als nächstes Beispiel sei Silberperchlorat in Toluollösungen angeführt.

Tabelle 4. $AgClO_4$ in Toluol. Mol.-Gew. 207·34. $t = 72°$.

v	$\sqrt[3]{v}$	$\varkappa \cdot 10^7$	λ_v
1·1	1·0	560·0	0·06
1·4	1·1	115·0	0·017
1·7	1·2	35·1	0·0059
1·95	1·25	13·4	0·0026
2·2	1·3	6·38	0·0014

Das Bild ist in Toluol ganz ähnlich dem Erscheinungsbild in Benzol; die Leitfähigkeitswerte in Toluol sind nur etwas geringer. Das Salz $AgClO_4$ ist in diesen Lösungsmitteln nicht monomolekular, sondern in polymerer Form gelöst[1]). Es verhält sich auch valenzchemisch anormal, indem es aus Wasser als Hydrat $AgClO_4 \cdot H_2O$, aus Benzol als Benzolat $AgClO_4 \cdot C_6H_6$ kristallisiert; ausserdem bildet das wasserfreie Salz isomorphe Formen[2]).

Die Zahlenwerte λ_v des Leitvermögens sind, infolge der grossen Konzentrationen der Lösungen, durch die Viscositätsunterschiede zwischen η_v der Lösungen und η_0 des Lösungsmittels, entstellt. Die λ_v-Werte müssten auf $\frac{\eta_v}{\eta_0}$ korrigiert werden, um einen der Wirklichkeit näher kommenden Verlauf in der λ—v-Kurve zu geben.

Nimmt man die Umsetzung des Salzes $AgClO_4$ mit anderen geeigneten Salzen in benzolischer Lösung als ein Kriterium für die Ionenexistenz an, so ist die momentane und vollständige Umsetzung (sie wurde quantitativ bestimmt) der beiden Salze:

$$\underset{\text{löslich}}{AgClO_4} + \underset{\text{löslich}}{N(C_5H_{11})_4J} \rightarrow \underset{\text{unlöslich}}{AgJ} + \underset{\text{löslich}}{N(C_5H_{11})_4 \cdot ClO_4}$$

charakteristisch, sie entspricht ganz den Reaktionen in wässeriger Lösung.

Tetraalkylierte Ammoniumsalze.

Die nächstfolgenden Versuche wurden nun mit typischen binären Ammoniumsalzen $N(R)_4 \cdot X$ durchgeführt. Wegen des geringen Lösungsvermögens von Benzol, Toluol, Trichloräthylen und Pentachloräthan für echte Salze wurde der Typus der tetraalkylierten Ammoniumsalze gewählt, indem das Radikal $R = C_5H_{11}$, d. h. der Isoamylrest, als ein kohlenstoffreiches bevorzugt wurde. Dadurch wurden Salze

[1]) Hill, J. Am. chem. Soc. **43**, 257. 1921. Gomberg, J. Am. chem. Soc. **45**, 416. 1923. [2]) Vorländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1161. 1923.

erhalten, die, namentlich bei 72°, löslich waren. Um die Beeinflussung der λ_v-Werte infolge der (vorhin erwähnten) Viscositätskorrektion tunlichst auszuschalten, wurden die Messungen im Gebiet höherer Verdünnungen, d. h. von $v > 10$ aufwärts, verlegt.

Zur Untersuchung gelangten die folgenden vier Salze des Tetraamylammoniums: Jodid, Perchlorat, Rhodanid und Pikrat.

Tabelle 5. Ia. $N(C_5H_{11})_4 . J$ in Benzol. Mol.-Gew. 425. $t = 72°$.

$v = \frac{1}{c}$	$\sqrt[3]{v}$	$\varkappa \cdot 10^7$	λ_v	$\lambda \cdot v$
12·0	2·29	53·5	0·064	0·77
16·4	2·54	23·6	0·040	0·66
19·9	2·71	19·7	0·039	0·78
24·3	2·90	13·8	0·034	0·83
29·2	3·08	7·85	0·024	0·70
36·5	3·32	6·00	0·021	0·77
43·8	3·03	3·92	0·017	0·75

Mittelwert: 0·75

Der Zusammenhang zwischen Äquivalentleitfähigkeit λ_v und Verdünnung v ist hier dem Sinne nach gleich dem Verhalten des Silberperchlorats, und zwar: mit zunehmender Verdünnung v nimmt die Äquivalentleitfähigkeit λ_v ab. Es ist dies das allgemeine Verhalten guter Elektrolyte in ionisierenden Medien mit kleiner DK, z. B. Chloroform usw. (Walden). Dazu kommt in Benzol (mit der DK $\varepsilon_{72} \sim 2{\cdot}1$) noch ein neues Phänomen: die Leitfähigkeitsabnahme und Verdünnungszunahme sind derart miteinander verknüpft, dass die erstere indirekt proportional der letzteren verläuft, bzw. dass das Produkt aus Äquivalentleitfähigkeit λ_v und Verdünnung v nahezu konstant ist:

$$\lambda \cdot v = \text{const.}$$

Da $v = \frac{1}{c}$ ist und λ = spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ mal Volumen v $= \varkappa \cdot v = \frac{\varkappa}{c}$ ist, so besagt auch die obige Beziehung, dass

$$\varkappa \cdot v^2 = \frac{\varkappa}{c^2} = \text{const.}$$

Dazu kommt noch ein dritter Umstand, nämlich die Molekulargrösse des Salzes in Benzol. Seinerzeit hatte ich[1]) durch ebullioskopische Messungen gezeigt, dass dieses binäre Jodid, bis zu 14 % igen Lösungen hinauf, keine messbare Siedepunktserhöhung im Benzol

[1]) Walden, Bl. Acad. St. Petersburg **1914**, 1170. Siehe auch Koll. Z. **27**, 97. 1920.

hervorruft, demnach sich ähnlich einem Kolloid verhält. Wenn also die gleichkonzentrierten Lösungen elektrische Leitfähigkeit zeigen, so ist es der (kolloide) Komplex, welcher die Ionen in geringer Menge aussendet. Das Jodid kristallisiert auch mit Benzol als Kristall-Benzolat, demnach kann angenommen werden, dass in der Lösung ein ionenbildendes Solvat vorhanden ist.

Tabelle 6. $N(C_5H_{11})_4SCN$ in Benzol. Mol.-Gew. 356. $t = 72°$

v	$\sqrt[3]{v}$	$\varkappa \cdot 10^7$	λ_v	$\lambda_v \cdot v$
13·8	2·40	85·5	0·1180	1·63
15·8	—	63·9	0·101	1·60
16·55	2·55	60·18	0·0995	1·65
20·7	2·75	42·3	0·0875	1·81
23·7	—	31·65	0·0750	1·78
24·9	2·92	30·0	0·0748	1·86
31·02	3·14	18·0	0·0550	1·71
35·6	—	13·76	0·0490	1·74
37·4	3·34	12·7	0·0475	1·78
51·6	3·72	7·80	0·0402	2·07
62·3	3·96	5·10	0·0317	1·98
			Mittelwert:	**1·81**

Das Tetraamylammoniumrhodanid erwies sich auch bei 25° als leicht löslich in Benzol; nachstehend folgen die Leitfähigkeitswerte auch bei dieser Temperatur.

Tabelle 7. $N(C_5H_{11})_4SCN$ in Benzol. Mol.-Gew. 356. $t = 25°$.

v	$\sqrt[3]{v}$	$\varkappa \cdot 10^7$	λ_v	$\lambda_v \cdot v$
15·8	2·51	21·36	0·0337	0·53
19·75	2·70	14·11	0·0278	0·55
23·7	2·87	9·71	0·0230	0·55
29·6	3·09	5·85	0·0173	0·51
35·6	3·29	3·79	0·0135	0·48
			Mittelwert:	**0·52**

Gleichzeitig wollen wir den Temperaturkoeffizienten c der Leitfähigkeit berechnen, indem wir die Werte der Tabelle 6 und 7 benutzen:

$$\begin{array}{lll} & t\,72° \quad t\,25° & \\ v = 23{\cdot}7 \quad \lambda = 0{\cdot}075 \quad 0{\cdot}0230, & \text{daraus } c = \dfrac{0{\cdot}075 - 0{\cdot}0230}{0{\cdot}0230 \cdot (72° - 25°)} = 0{\cdot}0481. \\ v = 35{\cdot}6 \quad \lambda = 0{\cdot}0490 \quad 0{\cdot}0135, & \text{daraus } c = \dfrac{0{\cdot}0355}{0{\cdot}0135 \cdot 47} = 0{\cdot}0559. \end{array}$$

Benutzen wir vergleichsweise die Mittelwerte der Produkte $\lambda \cdot v$, so erhalten wir

$$\begin{array}{lll} & t\,72° \quad t\,25° & \\ \lambda \cdot v = 1{\cdot}81 \quad 0{\cdot}52, & \text{daraus } c = \dfrac{1{\cdot}81 - 0{\cdot}52}{0{\cdot}52 \cdot (72° - 25°)} = 0{\cdot}0528. \end{array}$$

Beachtenswert ist die Tatsache, dass trotz des anormalen Verhaltens des typischen Salzes in Benzol wiederum der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit positiv ist, also dem normalen Verhalten der Salze in den üblichen Ionisierungsmitteln entspricht. Was nun die Grössenwerte dieses Temperaturkoeffizienten c der benzolischen Elektrolytlösungen betrifft, so ist zuerst darauf hinzuweisen, dass für dieses Salz der c-Wert das Zehnfache des c-Werts für das Silberperchlorat (vgl. Tabelle 2) darstellt, zweitens, verglichen mit dem Benzol allein ebenfalls zu gross ist:

Benzol, $t = 72°$, Fluidität $F = \frac{1}{\eta^{72}} = 283{\cdot}3$,
„ $t = 25°$, „ $F = \frac{1}{\eta^{25}} = 164{\cdot}5$,

T.-Koeff. $= \frac{283{\cdot}3 - 164{\cdot}5}{164{\cdot}5 \cdot (72° - 25°)} = \mathbf{0{\cdot}0150}$.

Das reine Benzol besitzt also einen kleineren Temperaturkoeffizienten als die obigen benzolischen Lösungen.

Tabelle 8. $N(C_5H_{11})_4ClO_4$ in Benzol. Mol.-Gew. 397·46. $t = 72°$.

v	$\sqrt[3]{v}$	$\varkappa \cdot 10^7$	λ_v	$\lambda_v \cdot v$
13·9	2·4	70·6	0·098	1·36
17·4	2·59	43·8	0·076	1·32
20·45	2·74	28·5	0·058	1·19
26·06	2·97	17·8	0·046	1·19
32·1	3·18	10·8	0·034	1·09
38·6	3·38	6·25	0·024	0·93
46·4	3·59	3·96	0·0184	0·87

Mittelwert: **1·14**

Tabelle 9.

$N(C_5H_{11})_4 \,.\, O \,.\, C_6H_2(NO_2)_3$ in Benzol. Mol.-Gew. 526. $t = 72°$.

v	$\sqrt[3]{v}$	$\varkappa \cdot 10^7$	$\varkappa \cdot 10^7 \cdot v^3$	λ_v	$\lambda_v \cdot v$
40·25	3·43	35·4	0·232	0·14	5·63
48·25	3·64	21·8	0·245	0·105	5·07
60·4	3·92	11·8	0·260	0·071	4·28
72·4	4·14	7·04	0·267	0·051	3·69
91·4	4·50	4·13	0·315	0·038	3·47

(Mittelwert: 4·4)

Das Pikrat weist die grösste Leitfähigkeit in Benzollösungen auf. Die Abnahme von λ_v mit der Zunahme der Verdünnung erfolgt hier aber schneller als bei den anderen Salzen. Als annähernden Mittelwert für das Produkt $\lambda \cdot v$ nehmen wir 4·4 an. Das Pikrat wurde parallel auch in Toluol geprüft.

Tabelle 10.

IIa. $N(C_5H_{11})_4 \,.\, O \,.\, C_6H_2(NO_2)_3$ in Toluol. Mol.-Gew. 526. $t = 72°$.

v	$\sqrt[3]{v}$	$\varkappa \cdot 10^7$	λ_v	$\lambda_v \cdot v$
55·4	3·8	7·05	0·039	2·10
69·25	4·17	4·10	0·028	1·94
83·2	4·45	2·73	0·0227	1·89

Mittelwert: **1·98**

Auch in Toluol wurde ein langsames Ansteigen der $\varkappa$-Werte mit der Zeit beobachtet (die λ-$_v$ v-Kurven sind in Fig. 1 verzeichnet).

In Toluollösungen weist dasselbe Salz geringere Leitfähigkeitswerte auf als in gleichverdünnten Benzollösungen. Es wiederholt sich hier das für das Silberperchlorat nachgewiesene Verhältnis, und dieselbe Stufenfolge hatten wir schon früher mit Hilfe des Tetraamylammoniumjodids nachgewiesen[1]).

Vergleichen wir die „Stärke" der verschiedenen Salze, indem wir die Zahlenwerte der Leitfähigkeit als angenähertes Mass benutzen, so finden wir z. B. für benzolische Lösungen folgende Daten ($v \sim 16$, $t = 72°$):

$AgClO_4$	$N(C_5H_{11})_4 \,.\, J$	$N(C_5H_{11})_4 \,.\, ClO_4$	$N(C_5H_{11})_4 \,.\, SCN$	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat
$\lambda = 0{\cdot}00011$	0·046	0·082	0·11	$\geqslant 0{\cdot}28$

Das typische binäre Silberperchlorat ist $^1/_{1000}$ so stark als das Rhodanid, und das organische Pikrat ist etwa 3000mal stärker als das Silberperchlorat.

Mit dem Tetraamylammoniumpikrat wurden dann noch die beiden Halogenkohlenwasserstoffe untersucht, nämlich Trichloräthylen und Pentachloräthan (Tabelle 11 und 12).

III. Lösungsmittel: Trichloräthylen, DK = 3·42[2]).

Tabelle 11. Salz: $N(C_5H_{11})_4 \,.\, O \,.\, C_6H_2(NO_2)_3$. Mol.-Gew. 526. $t = 25°$.

v	$\sqrt[3]{v}$	$\varkappa \cdot 10^7$	λ_v	$\lambda_v \cdot v$
25·4	2·94	138·6	0·352	8·94
38·2	3·37	66·8	0·28	10·7
57·4	3·86	31·37	0·18	10·3
86·1	4·42	14·80	0·13	11·2
129·2	5·06	6·78	0·087	11·2
194·0	5·79	3·13	0·060	11·6

Mittelwert: 11·0

[1]) Walden, Bl. Acad. St. Petersburg **1913**, 935f. [2]) P. Walden und O. Werner, Z. physikal. Ch. **111**, 465 bis 471. 1924.

IV. Lösungsmittel: Pentachloräthan, DK = 3·76[1]).

Tabelle 12.

Salz: Tetraamylammoniumpikrat $N(C_5H_{11})_4 \,.\, O \,.\, C_6H_2(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 526. $t = 25°$.

	v	$\sqrt[3]{v}$	$\varkappa \cdot 10^7$	λ_v	$\lambda_v \cdot v$
I. Serie	9·8	2·14	236·9	0·232	2·28
	14·68	2·45	117·0	0·17	2·49
	22·0	2·80	53·8	0·12	2·64
	33·0	3·21	23·65	0·078	2·57
	49·5	3·67	9·67	0·048	2·38
	74·4	4·21	4·10	0·0305	2·27
	111·2	4·81	1·92	0·0214	2·37
II. Serie	171·52	5·56	0·7293	0·0125	2·15
	228·7	6·12	0·4856	0·0111	2·53
				Mittelwert:	**2·41**
	285·87	6·59	0·3770	0·0108	3·09
	343·05	7·00	0·3090	0·0106	3·63
	428·84	7·54	0·2446	0·0105 } Mini-	4·50
	571·77	8·30	0·1862	0·0107 } mum	6·12
	714·71	8·94	0·1562	0·0112	8·00
	857·65	9·50	0·1451	0·0124	10·6

Zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten c der Leitfähigkeit λ wurden die nachstehenden Messungen angestellt:

Tabelle 13. $N(C_5H_{11})_4$-Pikrat in Pentachloräthan. $v = 111·2$.

$t°$	$\varkappa \cdot 10^7$	λ_v
25	1·92	0·0213
60	2·85	0·0317

$$c = \frac{0·0317 - 0·0213}{0·0213\,(60 - 25)} = 0·0172.$$

Eine Temperatursteigerung bewirkt demnach eine Zunahme des Leitvermögens, es verhält sich also das Salz auch in diesem äusserst schlecht ionisierenden Kohlenwasserstoff normal. Andererseits ist die Wirkung der zunehmenden Verdünnung anormal, d. h. die Äquivalentleitfähigkeit λ_v nimmt mit wachsender Verdünnung rapide ab. Der Zunahme der Verdünnung von $v = 9·8$ bis $228·7$ entspricht nämlich eine Abnahme des Leitvermögens $\lambda = 0·232$ auf $0·0111$. Bildet man hier wiederum das Produkt $\lambda \cdot v$, so gelangt man zu dem Mittelwert $\lambda \cdot v = 2·41$, oder es verläuft praktisch die Abnahme von λ direkt proportional der Abnahme der Anfangskonzentration $c = \frac{1}{v}$ des Stromleiters $\frac{\lambda_1}{c_1} = \frac{\lambda_2}{c_2} = \text{const.}$

[1]) Siehe Anmerkung 2 auf S. 11.

Zur besseren Übersicht stellen wir für die Lösungen in Benzol die Leitfähigkeitswerte λ der verschiedenen Salze bei ein und derselben Temperatur (72°) und Verdünnung ($v = 50$) zusammen:

	$\lambda_{50}^{72°}$	Mittelwerte $\lambda \cdot v$
$N(C_5H_{11})_4 . J$	0·015	0·75
$H(C_5H_{11})_4 . ClO_4$ . . .	0·017	1·14
$N(C_5H_{11})_4 . SCN$ . . .	0·041	1·81
$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat. . .	0·103	etwa 4·4

Es steigt also die Leitfähigkeit in der Reihenfolge: Jodid< Perchlorat< Rhodanid< Pikrat.

Andererseits wollen wir ein gegebenes Salz, d. h. $N(C_5H_{11})_4$-Pikrat, in verschiedenen Lösungsmitteln bei der gleichen Verdünnung $v = 50$ vergleichen, indem wir die $\lambda \cdot v$-, sowie die $\lambda^t \cdot \eta^t$-Werte einander gegenüberstellen. Angeschlossen folgen noch die berechneten Wende- oder Minimumpunkte v_m in der λ-, v-Kurve, sowie die vorausberechneten Grenzwerte λ_∞ in diesen Medien. Das Salz $N(C_5H_{11})_4 . O . C_6H_2(NO_2)_3$ gehorcht der Regel $\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$, und zwar ist das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta \sim 0{\cdot}415$ (0·418); wir erhalten z. B. $\lambda_\infty^t = \dfrac{0{\cdot}415}{\eta^t}$, wenn η^t gegeben ist.

Tabelle 14. $N(C_5H_{11})_4$-Pikrat.

	Lösungsmittel			Lösungsmittel	
	Benzol	Toluol		Trichloräthylen	Pentachloräthan
$\lambda_{50}^{72°}$	0·099	0·04	$\lambda_{50}^{25°}$	0·22	0·048
$\lambda \cdot v$	etwa 4·4	1·98	$\lambda \cdot v$	11·0	2·41
DK ε_{72}	2·2	2·2	ε_{20}	3·42	3·76
Viscosität η_{72}	0·00353	0·00345	η_{25}	0·00549 (Herz)	0·02177
			$\lambda \cdot \eta$	0·00121	0·00105
Wendepunkt $v_m = \left(\frac{30}{\varepsilon}\right)^3$	2000 *l*	2500 *l*	$v_{min.}$	675 *l*	510 *l*
Wahrscheinlicher Grenzwert $\lambda_\infty^t = \frac{0{\cdot}415}{\eta^t}$	~ 117	~ 120	λ_∞^{25}	~ 75	~ 19

Sämtliche in den Tabellen 1 bis 12 aufgeführten Lösungen zeigen die Eigenart, dass mit zunehmender Verdünnung ($v = 1$ bis 100 bis 500) das Äquivalentleitvermögen λ_v abnimmt, bei genügend hoher Verdünnung ($v > 500$) tritt ein Minimum- oder Wendepunkt ein, indem nunmehr die λ-, v-Kurve ein allmähliches

Ansteigen aufweist. Dieses eigenartige Verhalten erfordert eine eingehendere Betrachtung, da es ein weitverbreitetes, insbesondere die Ionisierungsmittel mit kleineren DK charakterisierendes Phänomen ist.

Das vor längerer Zeit (1900 bis 1901) ausgeführte konduktometrische und ebullioskopische Studium der typischen binären Salze in flüssigem Schwefeldioxyd[1]) hatte eine grosse Zahl von Anomalien ergeben, die in auffallender Weise von dem Verhalten dieser Salze, z. B. in wässerigen Lösungen, abweichen. Es konnten Maxima und Minima in der Leitfähigkeits—Verdünnungskurve konstatiert werden; die in Wasser gleich gut leitenden Salze schieden sich in gut leitende und sehr schlecht leitende (Chloride); die Molekulargewichtsbestimmungen führten zu assoziierten (polymeren) Molekeln usw. Die Gesamtheit dieser Erscheinungen schien mir zu der Ansicht ausreichend zu sein, „dass die Existenz von polymeren Molekeln der Elektrolyte — anstatt den Ausnahmefall zu bilden — das normale Phänomen ist, dass in den Lösungen alle Elektrolyte (Salze) erst als polymere Molekeln existieren, wobei je nach der Natur des Elektrolyten und je nach dem chemischen Typus des Lösungsmittels die Depolymerisation bei verschiedener Konzentration beginnen kann,“[2]) ferner, dass die Unterschiede zwischen den ebullioskopisch und konduktometrisch ermittelten (VAN 'T HOFFschen) i-Werten auch in einer „Wechselwirkung zwischen den gelösten Elektrolyten, bzw. zwischen den Ionen und dem dissoziierenden Medium“ beruhen könnten. Aus allem schien gefolgert werden zu können, „dass die wässerigen Lösungen den denkbar einfachsten Fall und das günstigste Versuchsmaterial im Sinne der Anwendbarkeit und Prüfung der elektrolytischen Dissoziationstheorie darbieten“. Es konnten alsbald (1903) solche Komplexverbindungen (Solvate), z. B. zwischen Jodkalium KJ und SO_2, sowohl durch die Aufnahme der Schmelzpunktkurve des Systems $xKJ+ySO_2$, als auch durch Auskristallisieren der entsprechenden Verbindungen nachgewiesen werden[3]). Ähnlich dem Schwefeldioxyd als Solvens verhielt sich Pyridin[4]).

STEELE, MCINTOSH und ARCHIBALD haben[5]) dann die Gedankenreihe von dem Zusammenhang zwischen der anomalen Leitfähigkeit

---

[1]) WALDEN und CENTNERSZWER, Bl. Acad. St. Petersburg **1901**, 17 bis 119. Vgl. auch Z. anorg. Ch. **30**, 145 bis 250. 1902. [2]) Loc. cit., S. 111. [3]) WALDEN und CENTNERSZWER, Z. physikal. Ch. **42**, 432. 1903. [4]) WALDEN und CENTNERSZWER, Z. physikal. Ch. **55**, 321. 1906. [5]) STEELE, MCINTOSH und ARCHIBALD, Z. physikal. Ch. **55**, 179. 1906.

und der Bildung von Molekularkomplexen und -solvaten weiterentwickelt und in eine mathematische Form gebracht: $\alpha K' = \varkappa \cdot v^n$, worin α der Dissoziationsgrad und $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit bei der Verdünnung v bedeuten, n ist die Anzahl Moleküle des gelösten Stoffes, die mit dem Lösungsmittel verbunden sind.

Für den vorhin (Tabelle 12) erwähnten Minimumpunkt v_m der Verdünnungs—Leitfähigkeitskurve hatte ich[5]) seinerzeit eine empirische Gleichung gefunden, welche die Form hatte: $v_m = \left(\frac{K}{\varepsilon}\right)^3$, worin K eine für verschiedene binäre Salze nur wenig variierende Konstante (meist $K = 30$ bis 33 bis 35) und ε die DK des Lösungsmittels bedeutet.

Wenden wir nun diese Gleichung auf das in der Tabelle 12 für das „starke" Salz $N(C_5H_{11})_4 \,.\, O \,.\, C_6H_2(NO_2)_3$ im Verdünnungsgebiet $v = 429$ bis 572 auftretende Minimum der Leitfähigkeit an. Wenn $K = 30$ gesetzt wird und $\varepsilon = 3{\cdot}76$ ist, so erhalten wir

$$v_{\text{min.}} = \left(\frac{K}{\varepsilon}\right)^3 = \left(\frac{30}{3{\cdot}76}\right)^3 = 510,$$

also in genügender Übereinstimmung mit der Beobachtung in Pentachloräthan.

In Benzollösungen (mit $\varepsilon = 2{\cdot}2$) würde der Wendepunkt bei $v_{\text{min.}} = \left(\frac{30}{2{\cdot}2}\right)^3 =$ etwa 2500 Liter zu setzen sein, also bei Verdünnungen, deren experimentelle Erreichung nicht in unserer Absicht lag. In Trichloräthylen (mit $\varepsilon = 3{\cdot}42$) wäre für dasselbe starke Salz das Gebiet des Minimums um $v_{\text{min.}} = \left(\frac{30}{3{\cdot}24}\right)^3 = 675$ Liter zu finden sein. Gelegentlich sollen diese Angaben experimentell nachgeprüft werden.

Die Schar der Gebilde mit anomaler, bzw. mit der Verdünnung abnehmender Äquivalentleitfähigkeit ist gross (vgl. auch nachher die Literaturangaben); diese Anomalien finden sich sowohl in mittelguten, als auch in den schlechtesten Ionisierungsmitteln; sie treten uns entgegen sowohl bei Lösungen von typischen starken Elektrolyten, als auch bei Lösungen von Nichtelektrolyten: sie können synthetisiert werden aus mehreren Halbelektrolyten und Nichtelektrolyten durch Aneinanderlagerung usw. Diesem anomalen Verlauf der λ, v-Kurve ist in allen Fällen das gemeinsam, dass er an Gebiete grösserer Konzentrationen gebunden ist, und — insofern ein Minimumpunkt auftritt —

[1]) Walden, Bl. Acad. St. Petersburg **1913**, 907, 987, 1075. Siehe auch Z. physikal. Ch. **94**, 355. 1920. **100**, 512. 1921. **144**, 399. 1929.

dass der Wendepunkt v_m bei um so höherer Verdünnung liegt, je kleiner die DK ε der betreffenden Solvens ist (vgl. die vorher gegebene Formel). Die grosse Verbreitung der erwähnten Anomalien und die Mannigfaltigkeit der stromleitenden Systeme, die solche Anomalien zeigen, liessen nach gemeinsamen Ursachen für die letzteren suchen. Nun hatten die osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen in solchen Lösungsmitteln mit geringeren DK-Werten, z. B. für die starken binären Salze, erhebliche Polymeriegrade ergeben, die mit zunehmender Verdünnung sich verringerten, um beim Minimumpunkt der λ, v-Kurve annähernd zu dem monomolekularen Zustand abzugleiten[1]). Die Ergebnisse der Erfahrung (wie auch die Theorie von der Elektroaffinität nach Abegg und Bodländer) liessen sich dann in die Ansicht zusammenfassen, dass die polymeren Molekeln oder Molekularkomplexe dissoziationsfähiger sind als die einfachen Molekeln. Da der Polymeriegrad steigt, wenn die Konzentration zunimmt, so nimmt auch die Leitfähigkeit (bzw. Dissoziation) mit der Konzentration zu; die Polymerie fällt bei der Verdünnung zum Minimumpunkt ab, die Leitfähigkeit sinkt, da es wesentlich die einfachen Molekeln sind, die nun in dem schwachen Ionisierungsmittel dissoziieren müssen; nimmt die Masse des Ionisierungsmittels (bei weiterer Verdünnung) zu, so tritt eine langsame Leitfähigkeitszunahme, bzw. eine verstärkte Dissoziation der einfachen Salzmolekeln ein. Die Bildung von stromleitenden Komplexen gehört ebenfalls wegen der anomalen Leitfähigkeit hierher, z. B. aus nichtleitenden Komponenten, etwa beim Lösen von JCl_3[2]) in $AsCl_3$, oder von PBr_5[3]) in Brom; die Löslichkeits- und Leitfähigkeitszunahme von Alkalibromiden und -jodiden in flüssigem Brom[4]) bei Jodzusatz (Polyjodidbildung), die Löslichkeits- und Leitfähigkeitszunahme von Jodiden bei Jodzusatz in Nitrobenzollösungen[5]) usw.

Nach den neueren Anschauungen, sagt Bjerrum[6]), hätte man eigentlich die Existenz dieses Minimums voraussehen können. „In der Nähe des Minimums haben wir es mit einer vorzugsweise binären, salzdampfähnlichen Ionenassoziation zu tun und mit

---

[1]) Vgl. z. B. Walden, Bl. Acad. St. Petersburg, **1913**. 1091. [2]) Walden, Z. physikal. Ch. **43**, 420. 1903. [3]) W. Plotnikow, Z. physikal. Ch. **48**, 230. 1904. Siehe auch Finkelstein, Z. physikal. Ch. **125**, 229. 1927. **115**, 303. 1925. [4]) W. Plotnikow, Z. physikal. Ch. **116**, 111. 1925. [5]) Dawson. J. chem. Soc. London **93**, 1308, 2063. 1908. **99**, 1601. 1911. [6]) Bjerrum, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1097. 1929.

einem damit verbundenen kleinen Leitvermögen". [Im Dampfzustand wurden z. B. normale *NaCl*-Molekeln gefunden (NERNST), es sind „die Ionen ... von den interionischen Kräften ungeheuer fest zu Ionenpaaren verbunden" (BJERRUM). Sind nun diese „ungeheuer fest" verbundenen Ionenpaare $Na^+ . Cl^-$ in der Lösung praktisch nicht dasselbe, wie die früher angenommenen undissoziierten $Na^+ . Cl^-$-Molekeln in der Lösung?] „Mit abnehmender Konzentration werden die Ionen weniger assoziiert und leiten deshalb besser. Aber auch mit steigender Konzentration wird die Leitfähigkeit dadurch besser, dass die Ionenassoziation allseitiger wird"[1]).

Die neueren Anschauungen operieren gedanklich in derselben Weise wie die alten, nur verwenden sie das Bild der Ionenassoziation an Stelle des Bildes der Molekularkomplexe. Auf einen anderen Umstand sei noch hingewiesen. Da das Minimum auch bei Salzen auftritt, die wir als „schwache" Salze bezeichnet und ihrem Verhalten nach als unvollständig dissoziiert angesprochen haben, z. B. die trialkylierten Ammoniumchloride[2]) $NH(R)_3 . Cl$, so ist die Deutung mittels der „Ionenassoziation" in diesem Falle nicht wahrscheinlicher, als die frühere mit der stufenweisen Dissoziation. Noch weniger brauchbar ist diese moderne Erklärung den selbstleitenden Komplexen PLOTNIKOWS gegenüber.

Ein anderer beachtenswerter Umstand ist die experimentell gefundene Beziehung in Benzol (Tabelle 5, 6, 7 bzw. 8 und 9), Toluol (Tabelle 10), Trichloräthylen (Tabelle 11) und Pentachloräthan (Tabelle 12), nach welcher für Verdünnungsintervalle bis zu $v = 200$ (Tabelle 11) bis $v = 230$ (Tabelle 12) das Produkt aus Äquivalentleitvermögen λ und Verdünnung v nahezu konstant ist:

$$\lambda \cdot v = \text{const.}$$

Es hat A. SACHANOV[3]) seinerzeit für verdünntere Lösungen von Salzen in Ionisierungsmitteln mit geringer DK (z. B. Chloroform $\varepsilon = 4{\cdot}95$, Benzylamin $\varepsilon = 5{\cdot}2$, *o*-Toluidin $\varepsilon = 6{\cdot}0$) die Gleichung bestätigt gefunden:

$$\lambda \cdot v^n = \text{const},$$

worin n von Salz zu Salz und von Solvens zu Solvens variierte ($n = 0{\cdot}23$

[1]) Loc. cit., S. 1097. [2]) WALDEN, Z. physikal. Ch. **100**, 524. 1922. **144**, 404. 1929. [3]) A. SACHANOV, Z. physikal. Ch. **83**, 140. 1913. Z. Elektrochem. **20**, 529. 1914. Siehe auch SACHANOV und PRSCHEBOROWSKY, Z. Elektrochem. **20**, 41. CH. A. KRAUS, Z. Elektrochem. **20**, 524. 1914. A. J. RABINOWITSCH, Z. physikal. Ch. **99**, 434. 1921.

bis 1·70). Bei der Ableitung dieser Gleichung ging SACHANOV — ebenso wie wir (1901) und STEELE, MCINTOSH und ARCHIBALD (siehe oben, 1906) — von den stromleitenden Komplexen mit dem Polymeriegrad m aus und wandte auf ihre Dissoziation elektrolytisch das Massenwirkungsgesetz an. Unsere empirisch gefundene Beziehung $\lambda \cdot v = \text{const}$ entspricht dieser SACHANOVschen Gleichung, wobei $n = 1$ ist und die Lösungsmittel den Medien mit den geringsten DK ($\varepsilon = 2{\cdot}2$ bis $3{\cdot}76$) angehören.

In den Fig. 1 und 2 sind die Ergebnisse der Messungen graphisch dargestellt. Zum Vergleich ist (nach meinen früheren Messungen) auch das Kurvenbild in Chloroformlösungen (DK: $\varepsilon = 4{\cdot}95$) beigefügt.

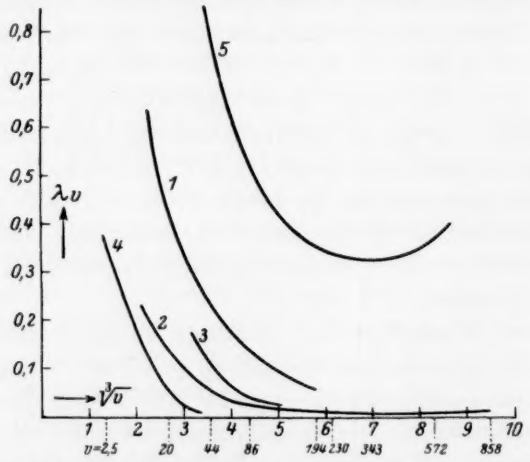


Fig. 2. $N(C_5H_{11})_4$-Pikrat bei 25° in: 1. Trichloräthylen; 2. Pentachloräthan; 3. Benzol, bei 72°; 4. $N(C_5H_{11})_4J$ bei 25° in Benzol; 5. Chloroform.

Im Anschluss an die Salzlösungen in Benzol, Toluol, Trichloräthylen und Pentachloräthan, in welchen die Leitfähigkeitsphänomene bei Verdünnungen $v = 1$ bis 1000 untersucht wurden, teilen wir Messungen in Äther und Chloroform mit, welche erstmalig an typischen binären (starken) Salzen den Verlauf der λ, v-Kurve weit oberhalb des Minimumpunktes, und zwar im Verdünnungsgebiet $v \sim 1000$ bis 100000, veranschaulichen. Die Eigenleitfähigkeit des Chloroforms betrug $\varkappa^{25} < 10^{-10}$ rez. Ohm, und die des gereinigten und zur Verwendung gelangten Äthers war $\varkappa^{0} < 10^{-11}$. Bei den Leitfähigkeitsmessungen der Lösungen wurde kein Abzug auf diese Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels vorgenommen.

In letzter Zeit sind eine Reihe von Untersuchungen über die Leitfähigkeit (und Elektrolyse) von Lösungen in Äther (und in Benzol) ausgeführt worden. Es seien nur die folgenden Forscher genannt: RABINOWITSCH[1]) (Jod in Äthyläther), BRUNS[2]) (Brom in Äther), GADDUM und FRENCH[3]) sowie KONDYREW und SUSI[4]) (GRIGNARDs Reagens in Äther), ebenso RODEBUSCH und PETERSON[5]), während USSANOWITSCH[6]) Arsentrichlorid in Äther untersuchte. Benzolische Lösungen untersuchten PLOTNIKOW und JAKUBSON[7]) (*AlBr—KBr* in Benzol), sowie RABINOWITSCH[8]) (Acetate und Chloracetate des Dimethylpyrons in Benzol). In allen Fällen handelte es sich um sehr konzentrierte Lösungen und um Verbindungen, die nicht dem Typus eines beständigen starken Elektrolyten (z. B. eines binären Salzes) entsprechen. Ein typisches binäres Salz — Tetraamylammoniumjodid $N(C_5H_{11})_4J$ — war erstmalig, und zwar in Verdünnungen von $v = 1$ bis 30 Litern, von mir[9]) gemessen worden, sowohl in Benzol als auch in Toluollösungen.

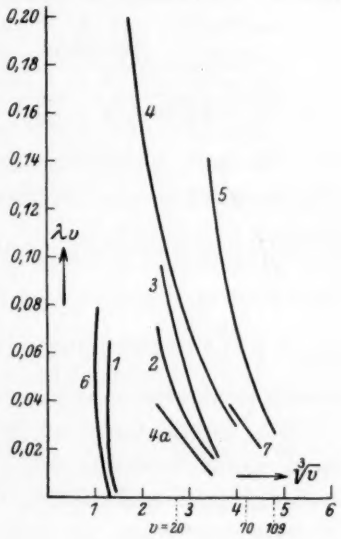


Fig. 1.

1. $AgClO_4$
2. $N(C_5H_{11})_4.J$
3. $N(C_5H_{11})_4.ClO_4$
4. $N(C_5H_{11})_4.SCN$
5. $N(C_5H_{11})_4$-Pikrat

} in Benzol. $t = 72°$.

4a. $N(C_5H_{11})_4.SCN$ bei 25°.

6. $AgClO_4$
7. $N(C_5H_{11})_4$-Pikrat

} in Toluol. $t = 72°$.

V. Lösungsmittel: Chloroform $CHCl_3$, $t = 25°$.

Tabelle 15. Salz: Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$.

$v =$	1296	3989	5914	8063	1300	18610	38230	73620
$\lambda =$	0·173	0·305	0·373	0·465	0·609	0·744	1·174	1·718 (?)

[1]) RABINOWITSCH, Z. physikal. Ch. **119**, 76. 1925. [2]) BRUNS, Z. anorg. Ch. **163**, 120. 1927. [3]) GADDUM und FRENCH, J. Am. chem. Soc. **49**, 1295. 1927. [4]) KONDYREW und SUSI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1856. 1929. [5]) RODEBUSCH und PETERSON, J. Am. chem. Soc. **51**, 638. 1929. [6]) USSANOWITSCH, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 429. 1929. [7]) PLOTNIKOW und JAKUBSON, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 235. 1928. [8]) RABINOWITSCH, Z. physikal. Ch. **132**, 83. 1928. [9]) WALDEN, Bl. Acad. St. Petersburg **1913**, 333 f.

Zur Veranschaulichung des Verhaltens in konzentrierteren Lösungen setze ich die Messungsergebnisse an demselben Salz aus einer älteren Versuchsreihe (1913) hierher:

$N(C_2H_5)_4Cl$ in Chloroform. $t = 25°$.

$v =$	2·5	5·0	10	20	40	80	160
$\lambda =$	3·69	2·49	1·47	0·77	0·39	0·22	0·16

Da beim Tetraäthylammoniumbromid der Minimum- oder Wendepunkt bei $v = 300$ bis 450 liegt, so muss derselbe für das schwächere Chlorid näher an $v = 450$ rücken. Nach unserer Formel $v_{min} = \left(\frac{K}{\varepsilon}\right)^3$ berechnet er sich (mit $\varepsilon = 4{\cdot}95$ und $K = 38$ für ein schwächeres Salz): $v_{min} = \left(\frac{38}{4{\cdot}95}\right)^3 \sim 450$ Liter. Das langsame Ansteigen von λ_v setzt also von dort ab ein.

Um den Unterschied zwischen dem „starken" Salz Tetraäthylammoniumchlorid und den „schwachen" di- und trialkylierten Salzen $NH_2(C_2H_5)_2Cl$ und $NH(C_2H_5)_3Cl$ zu veranschaulichen, seien einige Messungsergebnisse aus meinen älteren Untersuchungen[1]) nebenher eingefügt:

$t = 25°$	$v =$	2·5	5·0	10
$H_2N(C_2H_5)_2 . Cl$ . . .	$\lambda =$	0·0146	0·00346	0·0018
$HN(C_2H_5)_3 . Cl$ . . .	$\lambda =$	0·432	0·118	0·0338
$N(C_3H_7)_4 . J$	$\lambda =$	4·58	3·65	2·00

Es ist für die Beurteilung dieser Wesensunterschiede nicht ohne Interesse, auch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen (nach der Siedepunktsmethode) sich zu vergegenwärtigen[2]):

	$M_{theor.}$	c g pro 100 g Solvens	$M_{gef.}$	Assoziationsgrad	Autor
$N(C_2H_5)_4 . Cl$	165·6	2·00—6·43	646—976	3·9 —5·9	Turner (1911)
$N(C_2H_5)_4 . Cl$ (scharf getrocknet)	—	1·79—5·81	343—414	2·1 —2·5	Walden (1915)
$HN(C_2H_5)_3 . Cl$ . . .	137·5	($v = 4$—1·6)	202—297	1·5 —2·1	Hantzsch (1911)
$HN(C_2H_5)_3 . Cl$ . . .	137·5	3·58—7·11	213—253	1·55—1·84	Turner
$HN(C_2H_5)_3 . Cl$ . . .	137·5	3·56—7·27	247—252	1·5 —1·8	Walden
$HN(C_2H_5)_3 . Cl$ (scharf getrocknet)	—	1·67—6·29	154—185	1·1 —1·35	Walden

[1]) Bl. Acad. St. Petersburg **1915**, 789. [2]) Vgl. Walden, Molekulargrössen von Elektrolyten, S. 192. Dresden 1923.

	$M_{theor.}$	c g pro 100 g Solvens	$M_{gef.}$	Assoziationsgrad	Autor
$H_2N(C_2H_5)_2 . Cl$ . . .	109·5	($v = 5 - 1$)	257—534	3—5	HANTZSCH
$H_2N(C_2H_5)_2 . Cl$ . . .	109·5	1·87—6·29	275—369	2·5—3·4	TURNER
$H_2N(C_2H_5)_2 . Cl$ . . .	—	2·85—6·42	352—346	3	WALDEN
$N(C_3H_7)_4 . J$	313	($v = 8 - 4$)	1560—1613	5	HANTZSCH
$N(C_3H_7)_4 . J$	313	3·21—13·42	1254—1393	4—4·5	TURNER
$N(C_3H_7)_4 . J$	313	3·46— 7·37	1990—1930	6	WALDEN

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass alle Salze eine Assoziation zeigen, ferner, dass das „schwache" Salz $H_2N(C_2H_5)_2Cl$ nahezu denselben Assoziationsgrad aufweist, wie das starke tetraalkylierte $N(C_2H_5)_4Cl$.

Tabelle 16. Salz: Tetraäthylammoniumpikrat $N(C_2H_5)_4 . OC_6H_2(NO_2)_3$ in Chloroform.

$v =$	5113	11910	17640	25240	38190	51880	95520	139100
$\lambda =$	0·385	0·575	0·757	0·945	1·303	1·535	2·213 (?)	2·89 (?)

Welchem „Dissoziationsgrad" $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ entsprechen eigentlich diese Leitfähigkeitswerte? Diese Frage kann unschwer und mit genügender Sicherheit beantwortet werden. Wir verwenden dazu unsere Regel $\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$. Für das Normalsalz mit den grossen Ionen, Tetraäthylammoniumpikrat, haben wir $\lambda_\infty \cdot \eta = 0{\cdot}563$[1]). Die Viscosität des Chloroforms bei 25° ist $\eta^{25} = 0{\cdot}00538$, daraus folgt $\lambda_\infty^{25} = \frac{0{\cdot}563}{0{\cdot}00538} = 105$. Demnach ergibt sich als „klassischer" Dissoziationsgrad: bei $v = 5113$, $\alpha = \frac{0{\cdot}385}{105} = 0{\cdot}00368$, oder bei $v = 51880$ $\alpha = \frac{1{\cdot}535}{105} = 0{\cdot}0146$.

Als nächstes Ionisierungsmittel (mit geringer DK, $\varepsilon = 4{\cdot}3$) wurde Äther $(C_2H_5)_2O$ benutzt. Die Verwendung von Tetraäthylammoniumpikrat als Normalsalz schied aus, da es sich als ungenügend löslich erwies. Als typisches binäres Salz, das noch einigermassen löslich war, bot sich dann Tetraamylammoniumpikrat dar.

VI. Lösungsmittel: Äther $(C_2H_5)_2O$, $t = 0°$.

Tabelle 17.

Salz: Tetraamylammoniumpikrat $N(C_5H_{11})_4 . OC_6H_2(NO_2)_3$.

$v =$	7235	17840	33000	47220	71610	97030	147200
$\lambda =$	0·324	0·454	0·605	0·838	1·187	1·406	1·88

[1]) WALDEN und BUSCH, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 118. 1929.

Der Verlauf der λ, v-Kurve ist durchaus ähnlich dem in Chloroformlösung für das Tetraäthylammoniumpikrat gefundenen, auch hier erfolgt eine stetige, langsame Zunahme des Leitvermögens mit der Verdünnung, das „starke" Salz in der Ätherlösung befindet sich demnach in dem oberhalb des Minimumpunktes v_m liegenden Verdünnungsgebiet. Der Wende- oder Minimumpunkt fällt hier auf die Verdünnung $v_m = \left(\frac{30}{4{\cdot}3}\right)^3$ = etwa 340 Liter.

Den „klassischen" Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ können wir auch in diesem Falle annähernd ermitteln; dazu bedarf es nur der Kenntnis des Grenzwerts λ_∞. Für das Salz $N(C_5H_{11})_4 \,.\, OC_6H_2(NO_2)_3$ ist unser Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta \sim 0{\cdot}418$[1]), für die Viscosität des Äthers bei 0° nehmen wir den Wert $\eta^0 = 0{\cdot}00279$ (Timmermans), daraus folgt $\lambda_\infty^0 = \frac{0{\cdot}418}{0{\cdot}00279} = 150$ Mit Hilfe dieses Grenzwertes erhalten wir die Dissoziationsgrade: z. B. bei $v = 10000$, $\alpha = \frac{0{\cdot}367}{150} = 0{\cdot}0025$, oder bei $v = 50000$, $\alpha = \frac{0{\cdot}845}{150.} = 0{\cdot}0056$, oder bei $v = 100000$, $\alpha = \frac{1{\cdot}44}{150} = 0{\cdot}0096$.

Was hier in Äther (sowie auch in Chloroform) besonders auffällt, sind die geringen Leitfähigkeitswerte und die geringe Tendenz zum Anwachsen mit steigender Verdünnung. Der Grenzwert der Leitfähigkeit beträgt etwa $\lambda_\infty = 150$, der gemessene Leitfähigkeitswert bei der enormen Verdünnung $v = 100000$ hat kaum ein hundertstel ($\lambda = 1{\cdot}44$ dieses Endwertes erreicht. Das Verdünnungsgebiet, bei welchem das Leitfähigkeitsminimum eintritt, hatten wir bei $v = 340$ ermittelt. Nach den oben dargelegten Anschauungen Bjerrums befindet sich das Salz bei dieser Verdünnung im Zustand einer „salzdampfähnlichen Ionenassoziation", wobei die Ionen „ungeheuer fest zu Ionenpaaren verbunden sind"[2]). Dabei ist zu beachten, dass dann keine „Solvatation" dieser salzdampfähnlichen Ionenpaare vorhanden ist, diese Ionen also von den gewöhnlichen solvatisierten Ionen in Lösung abweichen, bzw. das nichtleitende oder schlechtleitende Ionenpaar dem *HCl*-Dampf ähnlich sich verhält, im letzteren Falle sprechen wir aber unbedenklich von undissoziierten *HCl*-Molekeln. Oberhalb dieses charakteristischen Minimumpunktes „werden die Ionen weniger assoziiert und leiten deshalb besser"[3]). Experimentell ergibt sich, dass

[1]) Walden und Gloy, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 422. 1929. [2]) Bjerrum, loc. cit., S. 1092. [3]) Loc. cit., S. 1097.

im Verdünnungsgebiet $v > 340$ bis 100000 die Leitfähigkeit nur bis zu $\lambda = 1{\cdot}44$ ansteigt. Schliesst man rückwärts von dieser ganz geringen Leitfähigkeitszunahme auf die zu erwartende Veränderung der „Ionenassoziation", so kann nur ausgesagt werden, dass eine solche Abnahme der Ionenassoziation (unter Bildung freier Ionensolvate) einen ganz geringen Betrag erreicht: der Grenzwert der Leitfähigkeit beträgt annähernd $\lambda^0_\infty = 150$, die gemessene Leitfähigkeit etwa bei $v = 50000$ weist jedoch nur $\lambda_{50000} = 0{\cdot}87$ auf. Der beim Minimumpunkt $v \sim 340$ vorausgesetzte Zustand der „salzdampfähnlichen Ionenassoziation" muss dann folgerichtig auch im enormen Verdünnungsbereich $v > 340$ bis 50000 bis 100000 unter ganz geringfügiger Verschiebung weiterbestehen, d. h. in diesem Verdünnungsgebiet wirkt sich die äusserst feste „Ionenassoziation" praktisch derart aus, dass unser starker Elektrolyt sich wie die Molekel eines schwachen Elektrolyts verhält.

Es sei daran erinnert, dass es noch ein anderes Versuchsgebiet gibt, in welchem dieser „salzdampfähnliche" Zustand mit äusserst geringer Leitfähigkeit existiert, nämlich die Region der kritischen Temperatur. Seinerzeit (1901) wurde von uns experimentell gezeigt[1]), dass gut leitende Lösungen von binären Salzen in Schwefeldioxyd beim allmählichen Temperaturanstieg von der Zimmertemperatur bis zur kritischen Temperatur 157° ihre Leitfähigkeit auf $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ des Anfangswertes verringern, also praktisch nahezu nichtleitend werden. Gleichsinnige Ergebnisse erhielten HAGENBACH (1901 bis 1902) und EVERSHEIM (1902), ebenfalls in Schwefeldioxydlösungen (Alkalisalze) sowie in Äther (HCl)[2]).

Prüfung der Nernst-Thomson-Regel.

Die NERNST-THOMSONsche Regel besagte: „je grösser die DK eines Mediums ist, um so grösser wird unter sonst gleichen Umständen die elektrolytische Dissoziation gelöster Stoffe sein." Die richtige Deutung und Anwendung dieser Regel bot anfangs erhebliche Schwierigkeiten; teils war das Versuchsmaterial nicht eindeutig (z. B. $AsCl_3$, $SbCl_3$, $HgCl_2$ usw. als Testobjekte), teils legte man der Prüfung sinnwidrige Werte zugrunde. So finden wir z. B. bei H. JAHN[3]) als einer

[1]) WALDEN und CENTNERSZWER, Bl. Acad. St. Petersburg **1901**, Juni. Siehe auch Z. physikal. Ch. **39**, 549. 1902. [2]) Vgl. WALDEN, Das Leitvermögen der Lösungen (Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. IV, Teil 1, S. 107 bis 111. 1924). [3]) H. JAHN. Grundriss der Elektrochemie, S. 201ff. Wien 1905.

Autorität in der Elektrochemie, folgenden Satz: „Bei dem Vergleich nicht homologer Nitrile trifft diese Gesetzmässigkeit (d. h. die NERNST-THOMSON-Regel) jedoch nicht mehr zu. Benzonitril und Propionitril haben sehr angenähert dieselbe DK — 26 bzw. 26·5 — dagegen leiten Auflösungen von Silbernitrat in Benzonitril schlechter als solche in Propionitril":

	v	Benzonitril λ	Propionitril λ
$AgNO_3$ . . .	32	9·0	36·14
	64	12·4	48·9

Ferner: „Pyridin hat eine bedeutend kleinere DK als Butyronitril (12·4 bzw. 20·3). Dagegen leiten Lösungen von Silbernitrat in Pyridin bedeutend besser als solche in Butyronitril":

	Pyridin		Butyronitril	
	v	λ	v	λ
$AgNO_3$ . . .	60·9	32·07	75·6	27·00
	140·7	38·49	150·4	34·12

Offenbar werden hier Dissoziation und Leitfähigkeit gleichgesetzt; die Dissoziation wird aber ausgewertet durch $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ = Dissoziationsgrad, und nicht durch λ_v allein. Der λ_v-Wert wird bekanntlich sehr stark von der Viscosität des Mediums beeinflusst. Einige Beispiele sollen dies veranschaulichen:

Wir nehmen das typische Salz Jodkalium KJ bei der Verdünnung $v = 10$; alsdann haben wir

in Wasser, $t = 18°$	in Formamid, $t = 25°$	in flüss. Ammoniak, $t = -33·5°$
Äquivalentleitfähigkeit $\lambda^t_{10} = 114·0$	23·45	153·5
Viscosität $\eta^t = 0·01056$	0·0322	0·00256
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon^t = 81$	> 81	~ 22
Grenzwert $\lambda^t_\infty = 130·5$	ca. 26·4	341
Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_{10}}{\lambda_\infty} = 0·874$	0·888	0·449

Die Leitfähigkeiten steigen von

Formamid < Wasser < Ammoniak,

dagegen die DK von

Ammoniak < Wasser < Formamid,

und die Dissoziation, ausgedrückt durch α

Ammoniak < Wasser < Formamid.

Die Verneinung der NERNSTschen Regel kehrt auch in neuerer Zeit wieder. So schliesst W. PLOTNIKOW[1]) (1908ff.) aus seinen Leitfähigkeitsmessungen (in sehr konzentrierten Lösungen von leitenden Komplexen): „Ausnahmen von der NERNSTschen Regel findet man auf jedem Schritt, und den Parallelismus zwischen DK und elektrolytischer Leitfähigkeit kann man gegenwärtig als widerlegt betrachten" (1908). Der vorhin bei JAHN hervorgehobene Irrtum kehrt also auch hier wieder: ohne die Dissoziationsgrade zu kennen, wird hier bei besonders labilen Komplexen ein „Parallelismus" erwartet (zwischen λ und DK), der nicht behauptet worden ist.

Eine ablehnende Stellung finden wir noch in Veröffentlichungen aus jüngster Zeit[2]): „Die DK ist nicht entscheidend für die Grösse des Lösungs- und Dissoziierungsvermögens eines Lösungsmittels", — als Hauptargument dient hier das Verhalten in flüssigem Cyanwasserstoff, welcher eine ungewöhnlich grosse DK hat, trotzdem aber kein gutes Lösungsmittel für anorganische Salze ist und mit Säuren schlecht leitende Lösungen bildet.

Dass gerade der Cyanwasserstoff als eine zur Tautomerisation und Polymerie befähigte Verbindung nicht das geeignete Objekt für so allgemeine Schlussfolgerungen sein dürfte, braucht hier nicht auseinandergesetzt zu werden.

Im Gegensatz zu den angeführten Autoren (zu welchen noch KAHLENBERG, SCHLUNDT und LINCOLN aus den Jahren 1899 bis 1901ff. hinzukommen), die in dankenswerter Weise gerade solche Stoffe und Stoffsysteme aufgesucht haben, wo die „NERNST-Regel" nicht gilt, habe ich[3]) (seit 1905) mit Zuhilfenahme eines als typisch geltenden starken binären Salzes (z. B. $N(C_2H_5)_4 . J$) die üblichen Lösungs- und Ionisierungsmittel — etwa ein halbes Hundert — erstmalig einheitlich

---

[1]) Vgl. auch W. PLOTNIKOW, Z. physikal. Ch. **124**, 236. 1926. [2]) K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. **128**, 23, 264. 1927. **134**, 43, 50. 1928. **140**, 436. 1929. Z. anorg. Ch. **179**, 77. 1929. [3]) P. WALDEN, Z. physikal. Ch. **54**, 129 bis 230. 1906. Siehe auch WALDEN, Das Leitvermögen der Lösungen, Bd. III, S. 67ff. 1924.

durchforscht, indem die λ_v-Werte und die Grenzleitfähigkeiten λ_∞ gleichartig ermittelt, die Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ berechnet und bei übereinstimmenden Verdünnungen v mit den DK-Werten der reinen Solventien verglichen wurden. Aus diesen Untersuchungen ergab sich unzweideutig, dass 1. die dissoziierende Kraft — gemessen bei gleichen Verdünnungen, etwa $v = 2000$ — durch den klassischen Dissoziationsgrad α in einem direkten Parallelismus zu den DK ε der Solventien steht[1]), und 2. für Lösungen, die den gleichen Dissoziationsgrad aufweisen, die annähernde zahlenmässige Beziehung besteht[2]):

$$\alpha_1 = \alpha_2 \cdots = \text{const}; \quad \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\sqrt[3]{v_2}}{\sqrt[3]{v_1}} \quad \text{oder} \quad \varepsilon_1 \sqrt[3]{v_1} = \varepsilon_2 \sqrt[3]{v_2} = \text{const.}$$

Die genannten Befunde sind mittlerweile auch in die führenden Lehrbücher der Elektrochemie[3]) bzw. physikalischen Chemie[4]) übergegangen. In der Zwischenzeit haben nun (von mir und meinen Mitarbeitern) ausgedehnte Untersuchungen neues Material beigesteuert, das hauptsächlich in folgenden Punkten sich von den früheren Messungen unterscheidet: 1. als Normalsalz wurde das Pikrat von Tetraäthyl-(bzw. amyl-)ammonium gewählt, d. h. ein starkes binäres, aus zwei grossen Ionen bestehendes Salz, 2. es wurden die Leitfähigkeitsmessungen bis in die höchsten Verdünnungen hinaufgetrieben, 3. der Grenzwert λ_∞ wurde nach der Quadratwurzelformel KOHLRAUSCHS extrapoliert (vorher hatten wir die Kubikwurzelformel benutzt), und 4. es wurden auch orientierende Messungen in Lösungsmitteln mit den geringsten DK (ε bis herab zu 2) durchgeführt.

Das neugewonnene Beobachtungsmaterial gab nun den Anlass, eine Neuprüfung der NERNST-Regel vom allgemeinen Parallelismus zwischen Dissoziation und DK, sowie meiner Regel über den quantitativen Zusammenhang zwischen v und ε bei gleicher Dissoziation durchzuführen. Die nachfolgende Tabelle 18 enthält die Resultate dieser Prüfung. Hierbei haben wir die relativ hohen Verdünnungen $v = 1000$ und $v = 10000$ zum Vergleich gewählt, um — von Wasser

---

[1]) Loc. cit., S. 221f. [2]) Loc. cit., S. 228. [3]) Vgl. M. LE BLANC, Lehrbuch der Elektrochemie, 11. bis 12. Aufl., S. 145. 1925. G. GRUBE, Grundzüge der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 48. 1930. [4]) Vgl. J. EGGERT, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2. Aufl., S. 349. 1929. A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 556. 1930. F. W. KÜSTER und A. THIEL, Lehrbuch der allgemeinen usw. Chemie, Bd. II, S. 1050, 1476. 1923.

Tabelle 18. Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ und DK ε bei gleichen Verdünnungen $v_1 = v_2 \cdots = \text{const.}$

	1	2	3	4	5	6	7	8
Ionisierungsmittel: $t = 25°$	DK ε_{20}	Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$	Binäres Salz	Grenzleitfähigkeit λ_∞^t	Verdünnung $v = 1000$ λ_v	Verdünnung $v = 10000$ λ_v	Klassischer Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ α_{1000}	α_{10000}
Wasser H_2O ($t = 18°$)	81	1·87	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	53·3	51·4	52·9	0·965	(0·992)
Methylalkohol CH_3OH.	35	1·67	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	103·0	96·1	100·7	0·933	0·978
Acetonitril CH_3CN.	36	3·11	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	163·8	152·0	160·1	0·928	0·978
Äthylalkohol C_2H_5OH	25	1·64	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	51·45	43·85	48·97	0·852	0·952
Aceton CH_3COCH_3.	20·7	2·7	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	177·3	148·1	167·8	0·835	0·946
Methyläthylketon $CH_3COC_2H_5$	17·8	2·29	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	139·7	113·5	131·7	0·812	0·943
Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$	10·9	1·57	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	71·3	(28·1)	48·92	(0·394)	0·687
Methylamin CH_3NH_2 ($-15°$).	etwa 10	1·31	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	182	—	107·5	(0·28)	0·59
Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$ . . .	8·15	—	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat	25·3	7·1	(14)	0·25	0·553
Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$ (Gemisch)	etwa 6·7	0·95	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat	95	14·5	35·6	0·15	0·37
Äthylamin $C_2H_5NH_2$ (0°) . . .	6·17	1·31	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	165	0·75	17·8	0·045	0·108
Chloroform $CHCl_3$	4·95	0·95	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	105	0·16	0·55	0·0015	0·0053
Äther $(C_2H_5)_2O$ ($t = 0°$)	4·3	0·99	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat	150	—	0·367	$<0·001$	0·0025
Pentachloräthan C_2HCl_5	3·76	—	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat	~ 19	0·013	—	0·0007	($>0·001$)
Trichloräthylen C_2HCl_3	3·42	—	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat	~ 75	$\sim 0·01$	—	$\sim 0·0001$	—
Benzol C_6H_6 ($t = 72°$)	2·1	0·1–0·34	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat	~ 117	(messbar, sehr klein)			—

mit dem Dissoziationsgrad $\alpha \sim 1$ ausgehend — die Abstufung recht anschaulich hervortreten zu lassen. Die zugehörigen λ_v- und λ_∞-Werte sind ebenfalls mitgeteilt worden.

Die in der Tabelle 18 mitgeteilten Daten sind ohne weiteres verständlich. Die Leitfähigkeitswerte λ_v und λ_∞ stehen in keinem sichtbaren Verhältnis zu den DK ε, insbesondere wenn man die Lösungsmittel mit $\varepsilon = 81$ bis 10 betrachtet; man vergleiche z. B. bei den Verdünnungen $v = 10000$:

Äthylalkohol—Äthylenchlorid:

$$\lambda_{10000} = 48{\cdot}97 \quad — \quad 48{\cdot}92,$$

also identisch, dagegen

$$\alpha_{1000} = 0{\cdot}952 \quad — \quad 0{\cdot}687,$$

d. h. ganz verschieden, oder

Methylalkohol—Methylamin:

$$\lambda_{10000} = 100{\cdot}7 \quad — \quad 107{\cdot}5,$$

d. h. fast gleichleitend, jedoch

$$\alpha_{10000} = 0{\cdot}978 \quad — \quad 0{\cdot}59,$$

weit auseinandergehend.

Dagegen ist der Parallelismus zwischen den DK ε und den Dissoziationsgraden $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ offensichtlich: die kleinsten α-Werte finden sich bei den Medien mit den kleinsten ε-Werten (z. B. Benzol, Trichloräthylen usw. mit $\varepsilon = 2{\cdot}1$ bzw. 3·42 usw.), und umgekehrt, die grössten α-Werte treten in den Medien mit hohen DK auf (z. B. Acetonitril, Methylalkohol, Wasser mit $\varepsilon = 35$ bis 81).

Ein anderer Weg der Prüfung ist — wie bereits oben angedeutet — der Vergleich der Medien unter den Bedingungen einer praktisch gleichen Dissoziation $\alpha_1 = \alpha_2 \ldots = \text{const}$, indem wir die zugehörigen Verdünnungen v_1 bzw. v_2 usw. den DK ε_1 bzw. ε_2 usw. gegenüberstellen.

In den Tabellen 19 I und II sind die entsprechenden Zahlenwerte[1]) mitgeteilt worden, wobei wir wiederum uns nur der typischen

[1]) Ausser den von uns selbst ermittelten Daten (die Literatur dazu ist bereits oben angegeben worden), sind noch die Messungsergebnisse der folgenden Autoren benutzt worden: Philip (Courtman, Oakley), Nitromethanlösungen (und Methyläthylketon), J. chem. Soc. London **97**, 1261. 1910. **125**, 1189. 1924. Frazer und Hartley, Methylalkohol, Pr. Roy. Soc. A **109**, 351. 1925. Thomas und Marum, Methylalkohol und Äthylalkohol, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 191. 1929. Martin,

starken binären Salze bedient haben. Zum Verständnis der zwei vorletzten Vertikalreihen der Tabellen mit den Werten für „α berechnet" sei folgendes bemerkt. In Erweiterung und Ausdehnung der OSTWALD-WALDEN-BREDIG-Regel (O.-W.-B.-Regel) auf wässerige und nichtwässerige Lösungen hatte ich bereits vor 10 Jahren[1]) für binäre Salze den empirischen Ausdruck aufgestellt:

$$d_v = \frac{65{\cdot}7}{\varepsilon \cdot \eta_\infty \cdot v^{0{\cdot}5}},$$

worin $d_v = \lambda_\infty - \lambda_v$ bedeutet. Nun ist $d_v = (\lambda_\infty - \lambda_v)$ andererseits vergleichbar mit der Gleichung von KOHLRAUSCH für wässerige Lösungen $\lambda_v = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$ bzw. $\lambda_\infty - \lambda_v = a\sqrt{c}$, d. h. die KOHLRAUSCHsche Konstante a wird in die allgemeine Konstante $a = \frac{65{\cdot}7}{\varepsilon \cdot \eta_\infty}$ umgewandelt. Unserer Gleichung können wir (durch Division mit λ_∞) die Gestalt geben:

$$\frac{\lambda_\infty}{\lambda_v} - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{65{\cdot}7}{\varepsilon \cdot \lambda_\infty \cdot \eta_\infty \cdot v^{1/2}} = (1-\alpha) \text{ bzw. } \alpha = \left(1 - \frac{65{\cdot}7}{\varepsilon \cdot \lambda_\infty \cdot \eta_\infty \cdot v^{1/2}}\right). \quad (1)$$

Hieraus ist ohne weiteres zu entnehmen, dass der Dissoziationsgrad α um so grösser sein muss, je grösser die DK ε der verschiedenen Medien (bei gleichen Verdünnungen v und dem gleichen oder wenig veränderlichen Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty$) ist. Zu demselben Ergebnis führt auch die auf Grund der modernen Dissoziationstheorie von DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER abgeleitete Formel[2]):

$$\left.\begin{aligned} \lambda_\infty - \lambda_v &= \left[\frac{0{\cdot}818 \cdot 10^6 \cdot \lambda_\infty}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} + \frac{82{\cdot}0}{(\varepsilon \cdot T)^{1/2} \cdot \eta^\infty}\right]\sqrt{c}, \\ \text{bzw.} \quad (1-\alpha) &= \left[\frac{0{\cdot}818 \cdot 10^6}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} + \frac{82{\cdot}0}{(\varepsilon \cdot T)^{1/2} \cdot \lambda_\infty \cdot \eta_\infty}\right]\sqrt{c} \end{aligned}\right\}. \quad (2)$$

Es erschien hiernach möglich, 1. eine Prüfung dieser modernen Formel durch eine Vorausberechnung der α-Werte für gegebene Verdünnungen v, und 2. einen Vergleich dieser α-Werte mit den nach unserer einfachen Formel berechneten α-Werten, sowie 3. eine Gegenüberstellung beider berechneten α-Werte und der experimentell ermittelten durchzuführen.

Benzonitril, J. chem. Soc. London **1928**, 3270. DUTOIT und DUPERTHUIS, Pyridin. J. Chim. physique **6**, 726. 1908. MORGAN und LAMMERT, Acetophenon, J. Am. chem, Soc. **46**, 1127. 1924. Die λ_v- und λ_∞ sind von uns nach der $\sqrt{c}$-Formel berichtigt.

[1]) WALDEN, Z. anorg. Ch. **115**, 49, 81. 1921. Siehe auch Z. physikal. Ch. **108**, 368. 1924. **144**, 297 und 434. 1929. [2]) ONSAGER, Physikal. Z. **28**, 287. 1927.

Tabelle 19. Zusammenhang zwischen Verdünnung v und DK ε I. Es ist

Lösungsmittel $t = 25°$	DK ε^t	Salz	Verdünnung v
Wasser H_2O ($t = 18°$)	81·1	KJ (KOHLRAUSCH)	850
	81·1	KCl (W.-U.)	800
Nitromethan CH_3NO_2	39	KJ (PHILIP)	7500
Acetonitril CH_3CN	36	KJ	9500
		$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	9500
		$N(C_2H_{54})J$	9500
Methylalkohol CH_3OH	33	KBr (FRAZ.-HARTL.)	12400
		$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	12000
		$NaBr$ (THOM.-MAR.)	12500
Benzonitril C_6H_5CN	26	NaJ (MARTIN)	26000
Äthylalkohol C_2H_5OH	24	$NaCl$ (THOM.-M.)	32000
	24	$NaBr$ (THOM.-MAR.)	32000
Aceton CH_3COCH_3	21	$N(C_2N_5)_4$-Pikrat	50000
	21	KJ	50000
Ammoniak NH_3 ($t = -33·5°$) . . .	21·2	$NaNO_3$ (FRANKL.)	47410
Acetophenon $C_6H_5COCH_3$	18·1	KJ (MORG.-LAM.)	75000
Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$	10	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat	450000
Dichloräthylen $CHClCHCl$	6·7	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat	1500000

bei übereinstimmenden Dissoziationsgraden $\alpha_1 = \alpha_2 \cdots = \text{const.}$ $\alpha_1 = \alpha_2 \cdots = \mathbf{0{\cdot}976}$.

Klassischer Dissoziationsgrad $\alpha_c = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ bei 25°	$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = 765$	α_v berechnet nach		$\lambda^t_\infty \cdot \eta^t$
		Onsager (2)	Walden (1)	
$\frac{127{\cdot}91}{130{\cdot}5} = 0{\cdot}980$	768	0·979	0·980	1·378
$\frac{126{\cdot}96}{129{\cdot}8} = 0{\cdot}979$	753	0·978	0·979	1·368
$\frac{119{\cdot}9}{121{\cdot}8} = 0{\cdot}984$	763	0·981	0·974	0·761
$\frac{182{\cdot}5}{187{\cdot}0} = 0{\cdot}976$	763	0·980	0·971	0·643
$\frac{159{\cdot}9}{163{\cdot}8} = 0{\cdot}976$	763	0·978	0·967	0·563
$\frac{183{\cdot}0}{187{\cdot}1} = 0{\cdot}978$	763	0·978	0·971	0·643
$\frac{106{\cdot}99}{109{\cdot}35} = 0{\cdot}978$	764	0·980	0·971	0·597
$\frac{101{\cdot}06}{103{\cdot}0} = 0{\cdot}981$	756	0·979	0·968	0·563
$\frac{101{\cdot}5}{104{\cdot}8} = 0{\cdot}969$	766	0·980	0·969	0·572
$\frac{46{\cdot}62}{47{\cdot}57} = 0{\cdot}980$	770	0·983	0·974	0·590
$\frac{41{\cdot}97}{43{\cdot}0} = 0{\cdot}976$	762	0·981	0·968	0·471
$\frac{43{\cdot}82}{44{\cdot}9} = 0{\cdot}976$	762	0·981	0·962	0·492
$\frac{173{\cdot}0}{177{\cdot}3} = 0{\cdot}976$	774	0·984	0·975	0·563
$\frac{181{\cdot}2}{185{\cdot}6} = 0{\cdot}976$	774	0·985	0·976	0·586
$\frac{303{\cdot}6}{310} = 0{\cdot}979$	767	0·983	0·982	0·794
$\frac{38{\cdot}85}{39{\cdot}8} = 0{\cdot}976$	763	0·986	0·979	0·656
$\frac{52{\cdot}1}{54{\cdot}0} = 0{\cdot}965$	766	0·987	0·976	0·415
$\frac{91{\cdot}1}{95} = 0{\cdot}969$	767	9·989	0·981	04·15
Mittelwert $\alpha = \mathbf{0{\cdot}976}$	**765**	**0·982**	**0·974**	

II. Es sei

Lösungsmittel $t = 25°$	DK ε_t	Salz	Verdünnung v
Wasser ($t = 18°$)	81·1	$KClO_4$ (W.-U.)	35
Furfurol	42	$N(C_2H_5)_4J$	265
Nitromethan	39	$N(C_2H_5)_4J$ (PHILIP)	332
Acetonitril	36	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	390
	36	KJ	400
Methylalkohol	33	$N(CH_3)_4Cl$	500
Benzonitril	26	NaJ (MARTIN)	1120
Cyanessigester $CH_2CNCOOC_2H_5$	26·2	$N(C_2H_5)_4J$	1050
Äthylalkohol	24	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	1400
Äthylalkohol ($t = 20°$)	24	NaJ (DUTOIT)	1320
Epichlorhydrin	22·4	$N(C_2H_5)_4J$	1600
Aceton	21	KJ	2000
	21	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	2000
Acetophenon	18·1	KJ (MORG.-LAM.)	3150
Methyläthylketon	18	KJ (PHILIP)	3440
	18	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	3000
Pyridin C_5H_5N ($t = 20°$)	12·4	NaJ (DUTOIT)	9470

Überblicken wir die Schar der aufgeführten Lösungs- bzw. Ionisierungsmittel, so finden wir darunter Verbindungen, die chemisch den verschiedensten Körpertypen angehören, d. h. von

$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \cdots = \mathbf{0{\cdot}882}$.

α_v bei t°	$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = 265$	α berechnet nach		$\lambda_\infty \cdot \eta$
		Onsager	Walden	
$\frac{108{\cdot}4}{122{\cdot}9} = 0{\cdot}882$	265	0·892	0·894	1.298
$\frac{42{\cdot}3}{48{\cdot}0} = 0{\cdot}881$	270	0·901	0·864	0·715
$\frac{98{\cdot}15}{111} = 0{\cdot}884$	270	0·905	0·868	0·701
$\frac{144{\cdot}8}{163{\cdot}8} = 0{\cdot}884$	263	0·892	0·836	0·563
$\frac{165{\cdot}0}{187{\cdot}0} = 0{\cdot}882$	265	0·902	0·858	0·643
$\frac{103{\cdot}5}{117} = 0{\cdot}884$	262	0·905	0·861	0·639
$\frac{41{\cdot}60}{47{\cdot}57} = 0{\cdot}875$	270	0·917	0·872	0·590
$\frac{23{\cdot}54}{26{\cdot}7} = 0{\cdot}882$	266	0·921	0·884	0·667
$\frac{44{\cdot}9}{51{\cdot}4} = 0{\cdot}874$	269	0·918	0·870	0·563
$\frac{39{\cdot}3}{44{\cdot}4} = 0{\cdot}885$	263	0·911	0·858	0·529
$\frac{56{\cdot}8}{64} = 0{\cdot}887$	262	0·925	0·889	0·660
$\frac{163{\cdot}8}{185{\cdot}6} = 0{\cdot}883$	265	0·924	0·881	0·586
$\frac{155{\cdot}9}{177{\cdot}3} = 0{\cdot}879$	265	0·922	0·876	0·563
$\frac{35{\cdot}3}{39{\cdot}8} = 0{\cdot}887$	265	0·933	0·901	0·656
$\frac{98{\cdot}46}{112} = 0{\cdot}879$	271	0·930	0·889	0·558
$\frac{123{\cdot}7}{139{\cdot}7} = 0{\cdot}886$	260	0·926	0·882	0·563
$\frac{58{\cdot}21}{66{\cdot}4} = 0{\cdot}877$	262	0·941	0·914	0·637
Im Mittel **0·882**	**265**	**0·916**	**0·876**	

Wasser bis zu den Halogenkohlenwasserstoffen reichen. Die DK variieren von $\varepsilon = \mathbf{81{\cdot}1}$ bis **6·7** und umgekehrt verlaufen die Verdünnungen von $v = 800$ bis 1500000, um den klassischen Dissoziations-

grad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 0{\cdot}976$ zu verwirklichen. Diese enormen Spannungen zwischen den ε-Werten und den Verdünnungen v lassen sich auch hier unter die einfache Beziehung bringen:

$$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = 765 = \text{const.}$$

Dann haben wir noch rechnerisch die Dissoziationsgrade $\alpha_1 = \alpha_2 \cdots = \text{const}$ ermittelt, indem wir a) die ONSAGERsche Gleichung

$$\alpha = 1 - \left[\frac{0{\cdot}818 \cdot 10^6}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} + \frac{82{\cdot}0}{(\varepsilon \cdot T)^{1/2} \cdot \lambda_\infty \cdot \eta}\right] \sqrt{c}$$

und b) unsere einfache Gleichung

$$\alpha = 1 - \frac{65{\cdot}7}{\varepsilon \cdot \lambda_\infty \cdot \eta \cdot v^{1/2}}$$

benutzt haben. Der experimentelle Mittelwert ist $\alpha_m = 0{\cdot}976$, der nach ONSAGER berechnete Wert ist $\alpha = 0{\cdot}982$, der nach unserer Gleichung ermittelte ist $\alpha = 0{\cdot}974$. Für diese meist ausserordentlich verdünnten Lösungen, die also dem Grenzzustand nahestehen, unter Verwendung von typischen starken binären Salzen (z. B. Jodiden, Pikraten), kann mit genügender Genauigkeit sowohl die moderne ONSAGERsche komplizierte Gleichung, als auch unsere ältere empirische Beziehung die Messungsergebnisse wiedergeben — unser Mittelwert weicht von dem experimentellen um $-0{\cdot}002$ ab, der ONSAGERsche um $+0{\cdot}006$.

Der Vergleich der ionisierenden Kraft der verschiedenen Medien beim klassischen Dissoziationsgrad $\alpha = 0{\cdot}882$ ergibt wiederum die Gültigkeit 1. qualitativ der NERNST-THOMSON-Regel, indem die Verdünnung v um so grösser wird, je kleiner die DK des Mediums ist, 2. quantitativ der Beziehung $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{const}$, indem dieses Produkt befriedigend den Wert $\varepsilon \cdot \sqrt[2]{v} = 265$ aufweist. Auch hier haben wir aus den experimentell ermittelten Verdünnungen v (sowie den Daten für ε und $\lambda_\infty \cdot \eta$) die Dissoziationsgrade α nach ONSAGER und nach unserer Formel berechnet. Bei der ONSAGERschen Berechnungsweise fällt es auf, dass die verschiedenen Medien stark auseinanderstrebende α-Werte zeigen (z. B. von $\alpha = 0{\cdot}892$ bis 0·941), während vorhin die Konstanz der α-Werte bemerkenswert war. Dieser individuelle Einfluss des Lösungsmittels, sowie des gelösten Salzes zeigt sich auch bei der Anwendung unserer Formel, auch hier schwanken die berechneten α-Werte zwischen $\alpha = (0{\cdot}836)$ bis 0·858 bis 0·901 (bis 0·914). Die Mittelwerte weichen stark voneinander ab, und zwar $\alpha = 0{\cdot}916$

(ONSAGER), 0·876 (WALDEN), während der experimentelle Mittelwert $a = 0{\cdot}882$ betrug.

Hierbei wollen wir noch auf den folgenden Umstand hinweisen. Die Gültigkeit der empirischen KOHLRAUSCHschen Gleichung $\lambda_v = \lambda_\infty - a\sqrt{c}$ ist bekanntlich an eine charakteristische Verdünnungsgrenze gebunden, unterhalb welcher die Gleichung versagt, während oberhalb derselben der geradlinige Verlauf der λ—v-Kurve gewährleistet ist[1]). Mehrfach ist nun von uns auf den Zusammenhang dieser kritischen Verdünnung v mit der DK ε des Mediums hingewiesen worden, und insbesondere ist gezeigt worden, dass für nichtwässerige Lösungsmittel die annähernde Vorausberechnung dieser Verdünnung durch die Formel $v = \left(\frac{272}{\varepsilon}\right)^3$ möglich ist.

Lösungsmittel	DK $= \varepsilon^{25}$	Salz	Wendepunkt v für die $\sqrt{c}$-Formel	
			$v_{\text{beob.}}$	$v_{\text{ber.}} = \left(\frac{272}{\varepsilon}\right)^3$
Acetonitril	36	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	400—500 Liter	431
Methylalkohol . . .	(31—33)	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	>500	614
Benzonitril	26	*NaJ* (MARTIN[2])	—	1140
Äthylalkohol. . . .	24	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	$\geqslant 1400$	1450
Aceton	21·2	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	$\geqslant 2100$	2110
Acetophenon . . .	18	*KJ* (LAM. u. MORG.)	>2100	3450
Äthylenchlorid . .	10	$N(C_2H_5)_4$-Pikrat	$\geqslant 20000$	20100
Tetrachloräthan . .	8·15	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat	$\geqslant 37000$	37200
Dichloräthylen . .	6·7	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat	$\gtrless 69000$	67000
Chloroform.	4·95	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat	—	$\gtrless 165000$
Äther ($t = 0°$) . . .	4·3	$N(C_5H_{11})_4$-Pikrat	—	$\gtrless 250000$

Es ist nun beachtenswert, dass die von uns oben rein zufällig gewählten Dissoziationsgrade $\alpha_m = 0{\cdot}882$ gerade an die Verdünnungsgebiete heranreichen, unterhalb welcher die $\sqrt{c}$-Regel nicht mehr gilt, d. h. wo der nach dieser Regel extrapolierte Grenzwert λ_∞ seine Grösse (infolge einer Abbiegung der vorher geradlinigen λ—v-Kurve) ändert. Der Mittelwert $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = 265$ fällt hier praktisch zusammen mit dem Wert für den Wendepunkt $v_w = \left(\frac{272}{\varepsilon}\right)^3$, und die oben berechneten Dissoziationsgrade α weisen daher eine sichtbare Abweichung von den

[1]) WALDEN (und BUSCH, bzw. GLOY und BIRR), Z. physikal. Ch. **140**, 104. 1928. **144**, 296, 418. 1929. [2]) MARTIN, J. chem. Soc. London **1928**, 3277.

experimentell gefundenen α-Werten auf. Erst oberhalb des Wendepunktes v_w, im Gebiet des geradlinigen Verlaufs der λ—v-Kurven, scheinen demnach übereinstimmende Zustände für die von uns gewählten Vergleichsmethoden der starken Salze in den verschiedenen Medien vorzuliegen. Es mag von Interesse sein, zu erfahren, oberhalb welcher ausserordentlich hohen Verdünnungen ($v = 165000$ bis 250000) dieselben Salze in Chloroform und Äther annähernd vergleichbare Lösungen darbieten würden.

Zusammenfassung.

1. Mit Hilfe von starken binären Salzen vom Typus KA werden Leitfähigkeitsmessungen in Benzol, Toluol, Trichloräthylen und Pentachloräthan durchgeführt; sämtliche Lösungsmittel sind sauerstofffrei, weisen DK $\varepsilon = 2{\cdot}1$ bis $3{\cdot}76$ auf, d. h. erreichen die unterste Grenze der dielektrischen Flüssigkeiten und werden vielfach als „nichtionisierende" Medien angesprochen.

2. Das Äquivalentleitvermögen λ_v nimmt in diesen Lösungsmitteln mit steigender Temperatur zu, d. h. zeigt dasselbe Verhalten wie die Elektrolyte in guten Ionisierungsmitteln, dagegen tritt mit zunehmender Verdünnung v eine Abnahme von λ_v auf, und zwar bis zu einem Minimum.

3. Für den abnehmenden Ast der λ—v-Kurve ergibt sich annähernd die Beziehung $\lambda \cdot v = \text{const}$, für den Minimum- oder Wendepunkt $v_{\min}$ der λ—v-Kurve gilt $v_{\min} = \left(\frac{K}{\varepsilon}\right)^3$, worin K je nach dem Salz 30 bis 35 beträgt.

4. Die verschiedenen Erklärungsversuche für das in allen schlechten Ionisierungsmitteln auftretende Minimum der Leitfähigkeit werden diskutiert.

5. In den Lösungsmitteln Äther und Chloroform wird das Leitvermögen bis zu hohen Verdünnungen hinauf ($v \gtrless 100000$) gemessen und annähernd der klassische Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ ermittelt.

6. Unter Verwendung der nach der Kohlrauschschen Quadratwurzelformel $\lambda_\infty = \lambda_v + a\sqrt{c}$ extrapolierten Grenzwerte werden aus den bisher vorliegenden besten Leitfähigkeitsmessungen in den verschiedensten Lösungsmitteln die klassischen Dissoziationsgrade für typische binäre Salze ausgewertet und den DK ε der reinen Lösungsmittel gegenübergestellt, um die Nernst-Thomson-Regel zu prüfen: quali-

tativ und quantitativ kann für die gewählten starken Salze die Gültigkeit dieser Regel nachgewiesen werden.

7. Für diese Salze gilt unter Zugrundelegung identischer, und zwar hoher Dissoziationsgrade, $\alpha_1 = \alpha_2 \cdots = \text{const}$, in verschiedenen Lösungsmitteln die Beziehung $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{const}$.

8. Schliesslich werden rückwärts aus den gegebenen Verdünnungen v, den ε-Werten und dem Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta$ die α-Werte nach einer empirischen Formel (WALDEN) und der theoretischen (ONSAGER) berechnet und mit den experimentell ermittelten Werten $\alpha_v = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ verglichen.

Rostock, Chemisches Institut der Universität.
Januar 1930.

Geschwindigkeit einer Reaktion an der Grenzfläche zweier Lösungen.

Von

Georg-Maria Schwab und Hilde Knoell.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 1. 30.)

Die Reaktion zwischen Jod in Tetrachlorkohlenstoff und Natriumthiosulfat in Wasser wird kinetisch durchgemessen und die Ergebnisse durch eine Überlagerung von Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit gedeutet.

Aus den Untersuchungen katalytischer Gasreaktionen weiss man, dass der Ablauf einer heterogenen Reaktion an der Phasengrenze gasförmig—fest abhängt von der Beschaffenheit der an der festen Oberfläche ausgebildeten Adsorptionsschicht. Über den Reaktionsverlauf an der Phasengrenze zweier nicht mischbarer Lösungen ist dagegen nur wenig bekannt, und es fragt sich, welche Umstände sich hier geschwindigkeitsbestimmend auswirken.

HARKER[1]) sowie HARKER und NEWMAN[2]) haben für die Hydrolyse an der Grenzfläche Benzylchlorid—Wasser bzw. Amylacetat—Salzsäure festgestellt, dass die Geschwindigkeit gleich derjenigen an der Grenzfläche des gesättigten Dampfgemisches gegen die wässerige Phase ist. Für eine Reaktion zwischen zwei in je einer der beiden Phasen gelösten Stoffen sagt jedoch diese Feststellung nichts aus. Zwei Arbeiten, von BELL[3]) und von KASSEL und SCHAFFER[4]), behandeln die Oxydation von Benzoyl-*o*-toluidin zu Benzoylanthranilsäure durch Permanganat an der Grenze Benzol—Wasser. Nach BELL verläuft die Reaktion nach erster Ordnung in bezug auf Permanganat; die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration des Benzoyl-*o*-toluidins, die bei niederen Konzentrationen vorhanden ist, verschwindet von 5 bis 6 g im Liter an. BELL schliesst hieraus, dass die Reaktion bedingt wird durch Stoss der Permanganationen auf eine adsorbierte Schicht von Benzoyl-*o*-toluidin und dass ihre Geschwindigkeit nicht von einer Diffusion von einem Lösungsmittel ins andere bestimmt wird. Seine Messungen der Grenzflächenspannungen

---

[1]) HARKER, J. chem. Soc. London **125**, 500. 1924. [2]) HARKER und NEWMAN, Pr. Roy. Soc. New South Wales **60**, 45. 1926. [3]) BELL, J. physical Chem. **32**, 882. 1928. [4]) KASSEL und SCHAFFER, J. Am. chem. Soc. **51**, 965. 1929.

ergeben unter Anwendung der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung dieselbe Konzentrationsabhängigkeit der Benzoyl-*o*-toluidinadsorption, wie die Geschwindigkeitskurve. Der Temperaturkoeffizient ist ausserordentlich hoch, beträgt nämlich zwischen 15° und 25° C 13, die Aktivierungsenergie 43·7 kcal.

KASSEL und SCHAFFER hingegen beobachteten an derselben Reaktion Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit sowie von einem unbekannten Katalysator; denn auf verschiedenem Wege dargestellte Ausgangsprodukte zeigten verschiedene Aktivität. Der Temperaturkoeffizient beträgt nach dieser Arbeit nur 2; Schwankungen werden erklärt durch gleichzeitig stattfindende homogene Reaktionen.

Diese ungeklärte Sachlage liess es wünschenswert erscheinen, einmal ein einfaches anorganisches Beispiel einer derartigen Reaktion zu untersuchen. In vorliegender Arbeit wurde deshalb die durch massanalytische Bestimmungen allgemein bekannte Titrationsreaktion von Natriumthiosulfat in wässeriger Lösung und Jod gelöst in Tetrachlorkohlenstoff untersucht:

$$2\,S_2O_3'' + J_2 \rightarrow 2\,J' + S_4O_6''.$$

Versuchsanordnung.

Fig. 1 gibt ein schematisches Bild der Versuchsanordnung. Die Untersuchung wurde in einem Thermostaten ausgeführt, dessen Temperatur durch einen OSTWALDschen Thermoregulator (TR) konstant

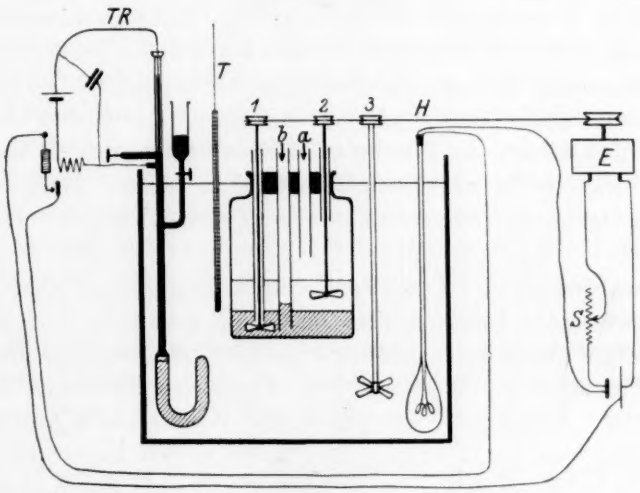


Fig. 1.

gehalten wurde. Er arbeitete auf $\pm 0{\cdot}02°$ C genau und wurde durch ein Thermometer (T) ständig kontrolliert. Die Heizung erfolgte bei niedrigen Temperaturen mit einer, von 50° C an aber mit zwei Thermostatenheizbirnen (H) von 4·5 Amp. und 110 Volt. Das Reaktionsgefäss war eine 300 cm^3 fassende Pulverflasche. Jede der beiden Flüssigkeitsschichten wurde mit einem Rührer (1 und 2) gerührt, der zwei senkrecht stehende Flügel von 6×11 mm^2 Fläche besass. Diese Rührerform liess die ebene Grenzfläche ungestört. Beide Rührer drehten sich gleich schnell, aber einander entgegengesetzt und wurden gemeinsam mit der Thermostatenrührung (3) durch einen Elektromotor (E) getrieben, der mittels eines Schiebewiderstandes (S) auf konstanter Geschwindigkeit gehalten werden konnte. Dabei war der Stiel des Rührers der unteren Flüssigkeitsschicht von einem Schutzrohr umgeben, so dass Störungen der Grenzfläche an der Durchstossstelle ausgeschlossen waren. Die Probeentnahme erfolgte mit Pipetten, und zwar aus der oberen Lösung durch Rohr a, aus der unteren durch ein eintauchendes Rohr b.

Ausführung der Versuche.

Tetrachlorkohlenstoff Merck pro analysi wurde ohne weitere Reinigung verwandt. Jod und Thiosulfat waren Kahlbaum-Präparate pro analysi.

Zunächst wurde versucht, 50 cm^3 Jod in Tetrachlorkohlenstoff durch Rohr a direkt mit 75 cm^3 wässeriger Natriumthiosulfatlösung zu überschichten. Die in dieser Weise angesetzten Versuche zeigten aber am Anfang sprunghafte Abnahme der Konzentration, ehe sich eine gesetzmässige Geschwindigkeit einstellte. Der Grund hierfür ist wohl in Verspritzen der Lösung oder Störung der ebenen Grenzfläche durch den auftreffenden Flüssigkeitsstrahl zu suchen. Deshalb wurde in den endgültigen, hier wiederzugebenden Versuchen folgendermassen gearbeitet:

Es wurden 50 bis 75 cm^3 Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff und 75 cm^3 wässerige Natriumthiosulfatlösung verwandt. In das Reaktionsgefäss wurde die Jodlösung eingefüllt, und nachdem das Gefäss in den Thermostaten eingebaut war, wurde das Rührwerk in Tätigkeit gesetzt. Gleichzeitig wurden 65 cm^3 Wasser sowie Natriumthiosulfatlösung von der 7·5fachen der gewünschten Konzentration im Thermostaten temperiert. Nach 15 Minuten wurde das Wasser durch Rohr a auf die Jodlösung geschüttet und nach Herstellung einer ebenen

Grenzfläche sofort mit der Pipette ebenfalls durch Rohr *a* 10 cm³ der Natriumthiosulfatlösung dazugegeben. Die Anfangszeit des Versuchs wurde abgelesen, sobald die Pipette halb leer war. Spätere Versuche wurden umgekehrt angesetzt: in das Reaktionsgefäss wurden 65 cm³ reiner Tetrachlorkohlenstoff gefüllt; hierauf wurden die Rührer eingesetzt, und erst dann wurde durch Rohr *a* vorsichtig mit 75 cm³ Natriumthiosulfatlösung überschichtet. Auf diese Weise wurde das Eindringen von Thiosulfatlösung in Rohr *b* verhindert. Wieder wurde 15 Minuten temperiert und dann mit der Pipette 10 cm³ temperierte Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff von der 7·5fachen der endgültigen Konzentration durch Rohr *b* zugegeben. Etwa alle 1 bis 2 Minuten wurden Proben von je 5 cm³ entnommen und mit entsprechend verdünnter wässeriger Jod- bzw. Natriumthiosulfatlösung titriert.

Alle Versuche wurden doppelt ausgeführt und konnten immer reproduziert werden.

Ergebnisse.

Vergleichsversuche, bei denen Natriumtetrathionat oder Natriumjodid in äquivalenter Menge der Natriumthiosulfatlösung hinzugefügt waren, zeigten zunächst, dass diese Reaktionsprodukte ohne Einfluss auf die Geschwindigkeit sind. Es war daher nur die Abhängigkeit von der Thiosulfat- und Jodkonzentration zu untersuchen.

1. Jod im Überschuss.

Bei den ersten Versuchen wurde die Konzentration der Jodlösung immer so gewählt, dass auch nach vollständigem Abreagieren des zugesetzten Thiosulfats die Konzentration der Jodlösung sich nicht wesentlich geändert hatte und daher als konstant betrachtet werden konnte. Es wurden die in Tabelle 1 angegebenen Ansätze untersucht. Sämtliche Konzentrationen sind in Äquivalenten pro Liter der betreffenden Lösung angegeben. Die Temperatur betrug 20° C.

Tabelle 1.

Anfangskonzentration S_2O_3'' .	0·01170	0·00880	0·00586	0·00470	0·00293
J_2	0·154	0·154	0·154	0·154	0·154

Als Beispiel sei in Tabelle 2 der Verlauf der zwei gleich angesetzten Versuche Nr. 11 und Nr. 21 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Nr. 11.		Nr. 21.	
t Min.	$n_{S_2O_3''}$	t Min.	$n_{S_2O_3''}$
0	0·00880	0	0·00880
1	0·00741	1·17	0·00745
2·5	0·00620	2·75	0·00614
4	0·00515	4·25	0·00493
6	0·00387	5·75	0·00398
8	0·00288		
9·5	0·00216		

Durch Rechnung ergibt sich, dass das Abreagieren des Natriumthiosulfats nach erster Ordnung erfolgt, also der Gleichung gehorcht:

$$\frac{dx}{dt} = k_{S_2O_3''}(a - x).$$

Hier bedeutet:

a = Anfangskonzentration des Natriumthiosulfats,
x = umgesetzte Menge Natriumthiosulfat,
$a - x$ = restliche Menge $= n_{S_2O_3''}$.

Integriert lautet die Gleichung:

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_{S_2O_3''} \cdot t$$

oder

$$\ln (a - x) = \ln a - k_{S_2O_3''} \cdot t.$$

Man sieht, dass $\ln (a - x)$, also der Logarithmus der jeweiligen Natriumthiosulfatkonzentration, eine lineare Funktion der Zeit sein müsste (graphisches Kriterium einer Reaktion erster Ordnung). Fig. 2 zeigt an dem Beispiel von Tabelle 2, dass dies der Fall ist. Beide Versuche sind getrennt mit × und ○ bezeichnet.

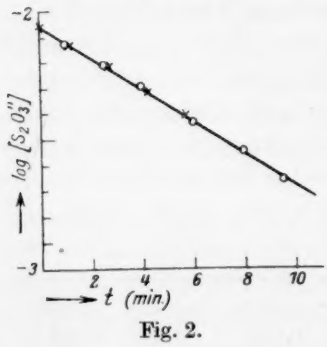


Fig. 2.

Die graphischen Darstellungen sämtlicher Versuche ergeben solche geraden Linien. Da bei diesen ersten Versuchen die Rührgeschwindigkeit nicht immer ganz konstant war, zeigen die Konstanten der einzelnen Versuche Schwankungen, d. h. die Geraden sind nicht alle parallel. Bei allen folgenden Versuchen betrug indessen die Rührgeschwindigkeit konstant 118 Touren/Min.

2. Variation des überschüssigen Jods.

Nachdem so die lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Thiosulfatkonzentration festgestellt war, wurde, um die Abhängigkeit von der Jodkonzentration zu prüfen, die letztere variiert, jedoch so, dass auch die kleinste angewandte Jodkonzentration immer noch das 8fache der zugehörigen anfänglichen Thiosulfatkonzentration betrug und daher die Jodkonzentration innerhalb eines Versuchs weiterhin als konstant betrachtet werden konnte. Die Temperatur betrug wieder bei allen Versuchen 20° C. Tabelle 3 enthält die untersuchten Ansätze.

Tabelle 3.

Anfangskonzentration S_2O_3'' .	0·0047	0·0047	0·0047	0·0047	0·0047
J_2	0·1541	0·1156	0·0770	0·0616	0·0385

Die höchste angewandte Jodkonzentration liegt bereits in der Nähe der Löslichkeitsgrenze. Es wurden wieder 50 cm³ Jodlösung und 75 cm³ Natriumthiosulfatlösung verwandt. In guter Übereinstimmung ergaben alle Versuche bei logarithmischer Auftragung wieder gerade Linien. Die monomolekulare Konstante wurde als Neigungstangens der Geraden bestimmt. Tabelle 4 gibt die einzelnen Konstanten wieder.

Diese Konstanten sind in Fig. 3 gegen die zugehörigen Jodkonzentrationen aufgetragen.

Tabelle 4.

J_2	$k_{S_2O_3''}$
0·0385	0·018
0·0616	0·027
0·0770	0·034
0·1156	0·051
0·1541	0·067

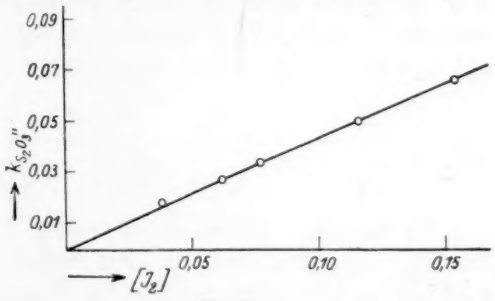


Fig. 3.

Man sieht, dass sie der Jodkonzentration direkt proportional sind, also einer Gleichung gehorchen:

$$k_{S_2O_3''} = k \cdot [J_2].$$

Da, wie oben

$$\frac{dx}{dt} = k_{S_2O_3''} \cdot [S_2O_3''],$$

so ist im ganzen

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [J_2] \cdot [S_2O_3''],$$

also die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional dem Produkt der Konzentrationen in beiden Phasen. Der Proportionalitätsfaktor beträgt bei 20° C und 118 Touren/Min. nach Fig. 3: $k = 0{\cdot}44$ $\left[\frac{\text{Äquivalente}}{\text{Liter}}\right]^{-1} \cdot \text{Min.}^{-1}$ für dekadische Logarithmen.

3. Thiosulfat im Überschuss.

Nach den Ergebnissen des vorigen Abschnitts müsste sich, wenn man die Thiosulfatkonzentration konstant hält, d. h. Natriumthiosulfat im grossen Überschuss anwendet und aus der abreagierenden Jodlösung Proben entnimmt, wegen der Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = k[J_2][S_2O_3'']$$

ergeben:

$$\frac{dx}{dt} = k_{J_2} \cdot [J_2],$$

also ein Abreagieren auch des Jods nach erster Ordnung. Für geringe Thiosulfatkonzentrationen ist diese Forderung direkt durch die Versuche der Fig. 3 bestätigt. Diese Umkehrung der Methode ist aber deshalb wertvoll, weil sie uns zu Thiosulfatkonzentrationen überzugehen erlaubt, die die Löslichkeit des Jods überschreiten. Abweichend von den bisherigen Versuchen wurden hier nicht 50, sondern 75 cm^3 Jodlösung verwandt, da ja jetzt die Proben aus der Jodphase genommen wurden. In Tabelle 5 sind die Ansätze dieser Versuche gegeben. Auch hier war die Temperatur 20° C.

Tabelle 5.

Anfangskonzentration J_2 . .	0·02055	0·02055	0·02055	0·0103
S_2O_3''	1·5504	0·5814	0·1938	0·1034

Es ergaben sich, wie zu erwarten, gerade Linien bei Auftragung des $\log [J_2]$ gegen die Zeit. Als Beispiel seien in Tabelle 6 die Ergebnisse der beiden entsprechenden Versuche Nr. 37 und Nr. 38 gegeben.

Tabelle 6.

Nr. 37.		Nr. 38.	
t Min.	n_{J_2}	t Min.	n_{J_2}
0	0·0205	0	0·0205
1·25	0·0197	1	0·0200
2·75	0·0184	2·25	0·0190
4·25	0·0175	3·5	0·0179
5·5	0·0164	5	0·0167
7	0·0150	6·75	0·0155
8·5	0·0142	8·25	0·0145

Fig. 4 enthält die graphische Darstellung dieser beiden Versuche.

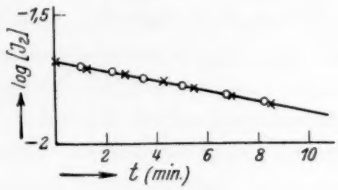


Fig. 4.

Die Konstanten der einzelnen Versuchspaare sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Anfangskonzentration S_2O_3''	k_{J_2}
1·5504	0·0205
0·5814	0·019
0·1938	0·018
0·1034	0·016

Die Auftragung dieser Konstanten gegen die Thiosulfatkonzentration (Fig. 5) zeigt das zunächst überraschende Resultat, dass die bei kleinen Konzentrationen gefundene Proportionalität hier bald verlassen wird. Die Kurve, die mit dem in Abschn. 2 bestimmten Neigungstangens 0·44 in den Nullpunkt einläuft, weicht bald von der geraden

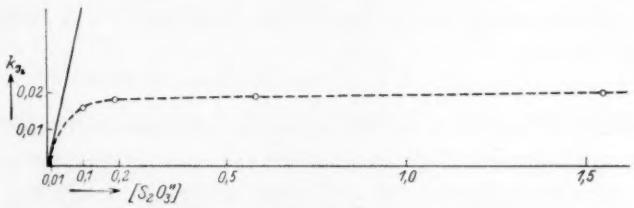


Fig. 5.

Linie ab (das dick gezeichnete Anfangsstück enthält die Messungen der Abschn. 1 und 2). Man sieht sogar, dass bei Thiosulfatkonzentrationen über 0·2 die Reaktionsgeschwindigkeit sich fast nicht mehr ändert.

Die Form der Kurve erinnert an eine Adsorptionsisotherme. Daraus könnte man zunächst auf eine Adsorption der Thiosulfationen an der Grenze H_2O—CCl_4 schliessen, die bei der Normalität 0·2 etwa Sättigung erreichen würde.

Es wurde auch versucht, die einer solchen positiven Thiosulfatadsorption entsprechende Erniedrigung der Grenzflächenspannung Wasser—Tetrachlorkohlenstoff zu messen. Die Abhängigkeit dieser Grenzflächenspannung von der Thiosulfatkonzentration erwies sich jedoch nach der Stalagmometer- wie nach der Steighöhenmethode als innerhalb der Versuchsschwankungen liegend. Das ist mit der Annahme einer bis zur Sättigung führenden Adsorption unvereinbar. Auch in den Messungen von LORANT[1]) sind Erniedrigungen der Spannung Tetrachlorkohlenstoff—Wasser durch eine Reihe anderer anorganischer Salze festgestellt worden, jedoch sind auch diese sehr gering und liegen in der Nähe der Messfehler.

Das Unabhängigwerden der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Thiosulfats kann jedoch auch anders erklärt werden. Nimmt man nämlich an, dass bei hohen Thiosulfatkonzentrationen jede in der Grenzschicht ankommende Jodmolekel sofort mit Thiosulfat reagiert, so wird in diesem Gebiet die Konzentration des Jods am Reaktionsort immer Null sein und deshalb seine Diffusionsgeschwindigkeit aus der Lösung in die Grenzschicht den Gesamtvorgang bestimmen. Diese Diffusion ist aber unabhängig von der Thiosulfatkonzentration jenseits der Grenze. Geht man zu kleineren Thiosulfatkonzentrationen über, so wird die verminderte Reaktionsgeschwindigkeit die Jodkonzentration in der Grenzschicht nicht mehr beeinflussen und schliesslich, als der langsamste Vorgang, selbst geschwindigkeitsbestimmend werden.

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Jods aus der Lösung in die Grenzschicht sei:

$$+\frac{d(J_2)}{dt} = k_1 \cdot [J_2], \tag{a}$$

wo die eckigen Klammern wie bisher die Konzentrationen in der Lösung, die runden Klammern diejenigen in der Grenzschicht bedeuten.

Die Geschwindigkeit der entgegengerichteten Diffusion aus der Grenzschicht in die Lösung sei:

$$-\frac{d(J_2)}{dt} = k_2 \cdot (J_2), \tag{b}$$

und endlich die Reaktionsgeschwindigkeit in der Grenzschicht

$$-\frac{d(J_2)}{dt} = k_3 \cdot (J_2) \cdot [S_2O_3''] \text{ [2])}. \tag{c}$$

[1]) LORANT, Pflügers Arch. Physiol. **157** 211. 1914. [2]) Es ist hierfür gleichgültig, ob die Thiosulfatkonzentration in der Grenzschicht derjenigen in der wässerigen Lösung gleich oder nur proportional (Diffusionsgleichgewicht) ist.

Wegen der Forderung, dass in die Grenzschicht in der Zeiteinheit ebensoviel Jod eintritt, als aus ihr durch chemische Reaktion und Rückdiffusion verschwindet, liefert die algebraische Summe der Gleichungen (a), (b) und (c) folgenden Ausdruck für die Konzentration des Jods in der Grenzschicht:

$$(J_2) = \frac{k_1 [J_2]}{k_2 + k_3 [S_2O_3'']}.$$

(Es bleibe dahingestellt, ob diese Konzentration grösser oder kleiner ist, als die im Innern der Jodlösung.)

Einsetzen dieses Wertes in (c) gibt für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_3 \frac{k_1}{k_2} \cdot [J_2] \cdot [S_2O_3'']}{1 + \frac{k_3}{k_2} \cdot [S_2O_3'']}.$$

Für den Fall grosser Thiosulfatkonzentrationen geht dieser Ausdruck über in:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot [J_2],$$

also in die Diffusionsgeschwindigkeit des Jods, die, wie gefunden, nicht von der Thiosulfatkonzentration abhängt. Für kleine Thiosulfatkonzentrationen ergibt sich dagegen:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot [J_2] \cdot [S_2O_3''],$$

was wieder den bei kleinen Konzentrationen gemessenen Verhältnissen entspricht.

Der Zahlenwert von k_1 ergibt sich aus den Versuchen des Abschn. 2 zu $0{\cdot}3\ \mathrm{cm}^{-2}\,\mathrm{Min}^{-1}$ [für $1\ \mathrm{cm}^2$ Grenzfläche und natürliche Logarithmen[1])]. $\frac{k_3}{k_2}$ ergibt sich zu etwa 30 Liter/Mol, d. h. eine Jodmolekel in der Grenzfläche reagiert bei der Thiosulfatkonzentration 1 30mal

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurden wir auf die Untersuchung von Jablczinski, Wieckowski und Klein (Z. anorg. Ch. **143**, 343. 1925) aufmerksam, in der der gleiche Vorgang mit Chloroform statt Tetrachlorkohlenstoff gemessen wurde. Die Unabhängigkeit von der Thiosulfatkonzentration scheint in diesem Falle bis $[S_2O_3''] = 0{\cdot}05$ herabzureichen. Die Versuche bei noch kleineren Konzentrationen sind wegen der angewandten Methodik undurchsichtig. Der Wert für k_1 ist dem unseren bemerkenswert ähnlich; bei den aus ihm gezogenen weiteren Schlüssen scheint jedoch den Autoren ein Versehen in der Grössenordnung unterlaufen zu sein.

öfter mit Thiosulfat, als sie die Grenzfläche in der Richtung in den Tetrachlorkohlenstoff verlässt.

Bemerkenswert ist, dass die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit, deren Kinetik man bei kleinen Thiosulfatkonzentrationen erfasst, der Konzentration der Thiosulfationen und nicht ihrem Quadrat proportional ist, wie es die stöchiometrische Gleichung erfordern würde. Man darf schliessen, dass primär und geschwindigkeitsbestimmend ein Komplex aus einer Jodmolekel und einem Thiosulfation gebildet wird. Dieser „kritische Komplex" reagiert dann unmessbar rasch mit einem zweiten Thiosulfation zu Tetrathionation und Jodionen.

4. Der Temperaturkoeffizient.

Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten wurden Versuche der Art des Abschn. 1 gemacht, also in einem Konzentrationsgebiet gearbeitet, in dem noch lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeit von beiden Komponenten gilt, also die Konstante k das Produkt aus der wahren Geschwindigkeitskonstante k_3 und der Konstante des Joddiffusionsgleichgewichts $\frac{k_1}{k_2}$ darstellt. Es wurde bei den Temperaturen 30°, 40°, 50° und 60° C immer der Ansatz:

Anfangskonzentration S_2O_3''	0·00475
J_2	0·07705

bei 118 Touren/Min. untersucht.

Alle Versuche ergaben bei logarithmischer Auftragung gerade Linien, deren Konstanten in Tabelle 8 angegeben sind. Spalte 2 enthält die Konstanten der Abnahme der Thiosulfatkonzentration, also $k_{S_2O_3''}$; Spalte 3 enthält dieselben, bezogen auf die Einheit der Jodkonzentration, also k. Es ist ausserdem der Wert für 20° C aus den früheren Versuchen mit aufgenommen worden.

Tabelle 8.

T in Grad	$k_{S_2O_3''}$	k
20	0·034	0·441
30	0·046	0·598
40	0·0525	0·682
50	0·0585	0·760
60	0·066	0·858

Der Temperaturkoeffizient, d. h. die relative Änderung der k für je 10° beträgt:

zwischen	20°	und	30° C	1·35
„	30°	„	40° C	1·14
„	40°	„	50° C	1·12
„	50°	„	60° C	1·12.

Man möchte glauben, dass der abweichend hohe Wert zwischen 20° und 30° C nicht reell ist, sondern daher rührt, dass der Wert für 20° zu niedrig, nämlich noch in einem Gebiet gemessen ist, wo die Rührgeschwindigkeit von Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Bei den höheren Temperaturen ist dann bei gleicher absoluter Rührgeschwindigkeit dieser Einfluss bereits verschwunden.

Der niedere Wert von 1·12 lässt keine sichere Entscheidung darüber zu, ob er dem Diffusionsgleichgewicht oder dem chemischen Vorgang an der Grenzfläche selbst zugehört. Im ersten Falle erfolgt die eigentliche Reaktion ohne Aktivierungswärme. Ist aber letzteres der Fall, so ergibt die Auftragung der Logarithmen von k gegen den reziproken Wert von T (siehe Fig. 6) eine scheinbare Aktivierungswärme von 2·38 kcal.

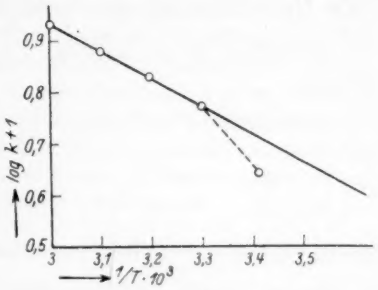


Fig. 6.

Dieser Wert von 2·38 kcal stellt dann entweder die wahre Aktivierungswärme der Reaktion oder allenfalls die Differenz zwischen der wahren Aktivierungswärme und einer etwaigen Adsorptionswärme des Jods an der Grenzschicht dar. Er ist jedenfalls auffallend klein. Auf alle Fälle also ergibt sich, dass die eigentliche Reaktion an und für sich ausserordentlich leicht verläuft, wie es ja in der rein wässerigen Lösung auch der Fall ist.

Zusammenfassung.

Die Reaktion zwischen Jod in Tetrachlorkohlenstoff und Natriumthiosulfat in Wasser verläuft an der Grenzfläche beider Phasen bei kleinen Konzentrationen mit einer Geschwindigkeit, die dem Produkt beider Konzentrationen proportional ist.

Der Einfluss der Thiosulfatkonzentration auf die Geschwindigkeit wird bei hoher Konzentration geringer, um oberhalb 0·2 norm. fast ganz zu verschwinden.

Daraus wird geschlossen, dass bei kleinen Thiosulfatkonzentrationen die Reaktion selbst, bei grossen die Diffusion des Jods in die Grenzschicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

Der bei der Reaktion gebildete kritische Komplex besteht aus einer Jodmolekel und nur einem Thiosulfation.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion und damit ihre etwaige Aktivierungswärme ist sehr gering.

Vorliegende Untersuchung wurde in der Zeit von Mai bis Dezember 1929 im Chemischen Laboratorium des Staates in München ausgeführt. Wir danken Herrn Geheimrat WIELAND für die bereitwillig zur Verfügung gestellten Mittel des Laboratoriums sowie besonders der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für wertvolle Unterstützung durch Apparate.

München, im Januar 1930.

Studien über die Oberflächenspannung von Lösungen.

V. Über Oberflächenspannung, Oberflächenkonzentration und Aktivität[1]).

Von

Sven Palitzsch.

(Aus dem chemischen Laboratorium B der Technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 1. 30.)

Nach GIBBS' Formel werden von dem System Urethan—Natriumchlorid—Wasser die sogenannten Oberflächenkonzentrationen berechnet und zur Bestätigung der von SCHOFIELD und RIDEAL aufgestellten Gleichung benutzt. Durch Kombination dieser Gleichung mit GIBBS' Formel wird eine Gleichung zur Berechnung der chemischen Aktivität aus der Oberflächenspannung hergeleitet.

Es wird im ablehnenden Sinne diskutiert, inwieweit Ölschichten den Oberflächen von Lösungen ähnlich sind. Es wird behauptet und ausführlich ausgelegt, dass die Oberflächenspannung nicht allein in der Oberfläche, sondern überall im Innern der Flüssigkeit herrscht, und weiter, dass die Oberflächenspannung nach LAPLACE, die der gewöhnlichen gemessenen Oberflächenspannung entspricht, sich von der durch die Fundamentalgleichungen von GIBBS definierten Grösse, die auch Oberflächenspannung genannt wird, grundsätzlich unterscheidet.

Die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und chemischer Aktivität.

Da die von der Oberflächenspannung (Osp.) hervorgerufenen Erscheinungen als eine ziemlich unmittelbare Wirkung der Molekularkräfte zu betrachten sind, scheint es natürlich und naheliegend aus der Osp. die chemischen Potentiale berechnen zu versuchen; dieselben sind ja gerade die exakten Ausdrücke für die Leistungsfähigkeit der Moleküle unter den in jedem Falle vorhandenen Umständen. Statt mit Potentialen wird nun meistens mit Aktivitäten[2]) gerechnet, diese sind die reziproken Werte des Kapazitätsfaktors des Potentials. Eine derartige Benutzung der Osp. erfordert aber erstens eine vorhergehende kritische Untersuchung der Art und des Ursprunges nach sowohl von der experimentell gefundenen wie von der theoretisch definierten Osp. und zweitens eindeutige Definition und scharfe Trennung der verschiedenen in der Oberfläche sich abspielenden Vorgänge.

[1]) Vgl. Anm. 1 zur I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **138**, 379. 1928. [2]) P. REHBINDER (Z. physikal. Ch. **111**, 447. 1924) hat den Differentialquotienten der Osp. nach der Konzentration die Aktivität genannt. Dieser Ausdruck ist nun aber in der oben erwähnten, von G. N. LEWIS definierten Bedeutung so allgemein bekannt, dass er wohl derselben vorzubehalten ist.

Um zunächst feststellen zu können, was auf Grundlage der vorliegenden Gleichungen und Theorien zu erreichen ist, habe ich als erster Schritt aus meinen Messungen des Systems Urethan—Natriumchlorid—Wasser, mittels der GIBBSscher Gleichung die Oberflächenkonzentration berechnet:

$$u = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln a}$$ [1]).

Es bedeutet u die Oberflächenkonzentration, sie ist die Gewichtsmenge Stoff, die auf 1 cm² mehr in der Oberfläche als in der Flüssigkeit vorhanden ist. γ ist die Osp. und a die Aktivität des gelösten Stoffes. Für Nichtelektrolyte und für nicht zu hohe Konzentrationen darf m n die gewöhnliche Konzentration statt der Aktivität benutzen. Da u als Dichte zu berechnen ist, muss auch die Konzentration der Lösung in derselben Weise angegeben werden (z. B. nicht Gramm Stoff in 1000 g Wasser). Hier ist die Anzahl von Molen in einem Liter benutzt, und die Konzentrationen beziehen sich immer nur auf das Urethan, auch für die salzhaltigen Lösungen. Salz und Wasser wird folglich als ein einheitliches Lösungsmittel[2]) betrachtet. Völlig unabhängig davon lässt sich die Konzentration des Salzes ausdrücken; hier in Molen Salz in 1000 g Wasser. Der Salzgehalt auf das Volumen zu beziehen, würde fast dieselben Resultate geben, was aus dem Verlauf der Kurven zu sehen ist.

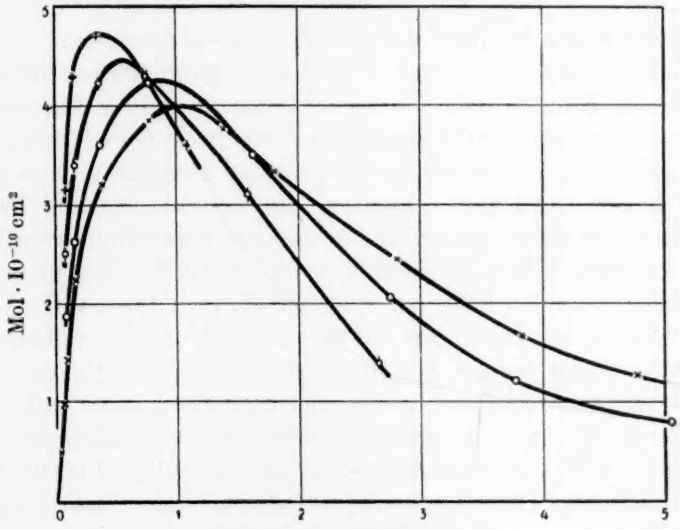
Auf Fig. 1 ist die Oberflächenkonzentration als Ordinate und die Konzentration als Abszisse aufgetragen worden (die entsprechenden Zahlen finden sich in meiner dänischen Schrift, Tabelle 43). Aus den Kurven geht hervor, dass u keinem konstanten Wert, wie bei Fettsäuren behauptet wird, zustrebt; es erreicht vielmehr schon bei niedrigen Konzentrationen einen maximalen Wert, um dann schnell abzunehmen. Bei grösseren Konzentrationen, als in der Figur gezeichnet, steigt u wiederum ganz langsam (bei reinen Urethanlösungen bis zu 1·79, weniger bei salzhaltigen Lösungen). Je höher der Salzgehalt, um je höher steigt die Oberflächenkonzentration, als ob das Urethan in der Oberfläche durch das Salz zusammengedrückt würde.

Für im Wasser gelösten Alkohol haben SCHOFIELD und RIDEAL[3]) eine Kurve gezeichnet, die der meinigen für Urethan und Wasser ganz ähnlich ist. Ausserdem haben sie eine entsprechende Kurve berechnet, wenn die Aktivität, die als proportional zum partiellen Dampfdruck angesehen wird, statt der Konzentration zur Berechnung

[1]) In dieser Form ist sie zum erstenmal von H. FREUNDLICH zur Erläuterung von Adsorptionsvorgängen aufgestellt worden (Z. physikal. Ch. **57**, 425. 1907).
[2]) Diese von sämtlichen bisherigen Forschern stillschweigend gemachte Voraussetzung ist eigentlich nicht zulässig. [3]) R. K. SCHOFIELD und E. K. RIDEAL, Pr. Roy. Soc. A **109**, 57. 1925.

benutzt wird. In diesem Falle erreicht die maximale Oberflächenkonzentration einen viel höheren Wert; auch hier nimmt die Oberflächenkonzentration mit steigender Alkoholkonzentration stark ab.

Da die Steigerung der Aktivität mit der Konzentration eines Nichtelektrolyten durch Zusatz von Salzen bedeutend vergrössert wird, ist es wahrscheinlich, dass die Kurven der Fig. 1 zusammenfallen würden, falls sie in bezug auf Aktivitäten statt Konzentrationen berechnet würden, und dass folglich Lösungen mit den gleichen



Mol Urethan in einem Liter.

× 0 Mol Natriumchlorid. ○ 1 Mol Natriumchlorid ◇ 3 Mol Natriumchlorid. + 5 Mol Natriumchlorid.

Fig. 1. Oberflächenkonzentration von Urethan.

Aktivitäten auch die gleichen Oberflächenkonzentrationen haben würden, unabhängig von dem Salzgehalt. Dies ist vorläufig jedoch nur eine Vermutung.

Wäre es aber möglich in GIBBS' Formel eine Funktion zwischen Osp. und Oberflächenkonzentration einzuführen, um dadurch die letztere zu eliminieren, würde man eine Gleichung zur Berechnung von Aktivitäten aus der Osp. erhalten. Verschiedene derartige Funktionen sind vorgeschlagen, wie im folgenden Abschnitt erwähnt werden wird. Die sich am besten bewährte scheint mir die von SCHOFIELD und RIDEAL in ihrer ebengenannten, wertvollen Abhandlung angegebene

Gleichung zu sein, deren Wert durch die sehr anschauliche und lehrreiche Weise, worin sie ausgewertet wurde, beträchtlich erhöht wird.

Sie haben AMAGATS altbekannte Gleichung für stark komprimierte Gase, $P(V-B)=xRT$, in der folgenden Form geschrieben:

$$\frac{FA}{RT}=\frac{B}{RT}\cdot F+x.$$

Hier bedeutet F den Unterschied zwischen der Osp. der betreffenden Lösung und der des reinen Lösungsmittels. A ist das Areal, das ein Grammolekül gelöster Stoff auf der Oberfläche „bedeckt", das ist der reziproke Wert der Oberflächenkonzentration. B und x sind Konstanten, und R und T haben die gewöhnliche Bedeutung.

Werden $FA:RT$ und F bzw. als Ordinate und als Abszisse aufgetragen, erfordert die Gleichung, dass man eine Gerade erhält. Es wurde gefunden, dass sämtliche untersuchten Fettsäuren diese Forderung erfüllten, und dass ausserdem die Geraden dieselbe Neigung aufweisen, was dahin zu deuten ist, dass die Querschnittsareale aller dieser Moleküle gleich gross sind (etwa $24\cdot10^{-16}$). Aus SCHOFIELD und RIDEALS Zahlen habe ich noch die Kurven für im Wasser gelösten Alkohol berechnet; bis auf $F=25$, und unter Benutzung von Aktivitäten sogar bis auf $F=40$, ist die Kurve streng gerade.

Für die vom Verfasser gemessenen Lösungen von Urethan und Natriumchlorid sind die erwähnten Grössen in Fig. 2 aufgetragen. Hieraus ist nicht nur zu ersehen, dass die Linien linear bis zu $F=25$ sind, sondern auch, dass die Werte für alle Salzkonzentrationen genau auf derselben Geraden liegen. Folglich haben Lösungen mit dem gleichen F (nicht Osp.) auch das gleiche A und damit die gleiche Oberflächenkonzentration, unabhängig vom Salzgehalt. Aus der Neigung der Geraden lässt sich berechnen, dass ein Molekül von Urethan (gleich wie das der Fettsäure) ein Areal von $24\cdot10^{-16}\,\mathrm{cm}^2$ bedeckt. Die entsprechende Grösse des Alkoholmoleküls beträgt nur $14\cdot10^{-16}$.

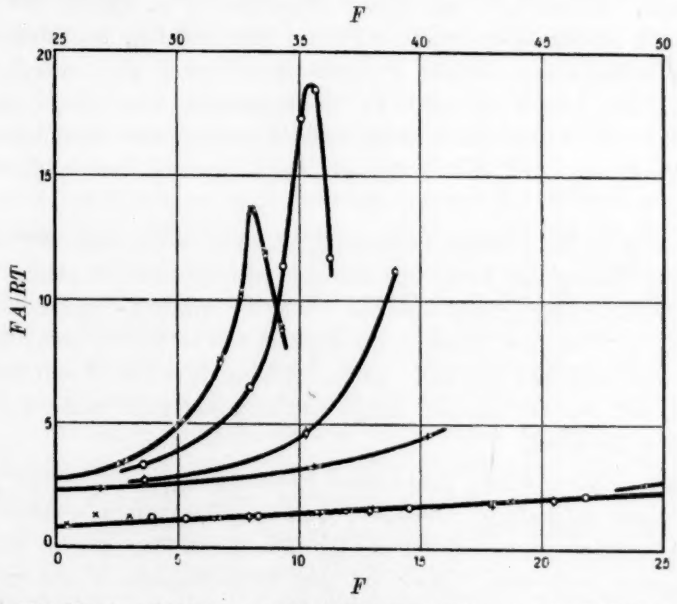
Da nun SCHOFIELDS und RIDEALS Gleichung sich so vorzüglich bewährt hat, ist es berechtigt, dieselbe mit GIBBS' Formel zu kombinieren[1]). Nach Integration ergibt sich dann:

$$\ln\frac{a_1}{a_2}=x\ln\frac{F_1}{F_2}+\frac{B}{RT}(F_1-F_2). \qquad \text{(a)}$$

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: SCHOFIELD und RIDEAL haben schon diese Kombination ausgeführt (Pr. Royal Soc. A **109**, 71. 1925) und dadurch die folgende Gleichung erhalten: $\log\gamma C+\text{const}=x\log F+\frac{B}{2{\cdot}303\,RT}F$. ($C$ ist Kon-

Hier liegt nun offenbar eine Gleichung zur Berechnung von Aktivität aus Osp. vor. Wie in ähnlichen Fällen, z. B. bei der elektrolytischen Spannung von Konzentrationselementen, ist auch hier nur eine relative Aktivität zu erhalten.

Für $F_1 = F_2$ wird $a_1 = a_2$. Es bedeutet, dass Lösungen, die den gleichen Unterschied zwischen ihren Osp. und denen der entsprechenden Lösungsmittel aufweisen, auch dieselben Aktivitäten besitzen. Werden



× 0 Mol Natriumchlorid. ○ 1 Mol Natriumchlorid. ◇ 3 Mol Natriumchlorid.
+ 5 Mol Natriumchlorid.

Fig. 2. Der osmotische Koeffizient der Oberfläche von Urethanlösungen. Die unteren Abszissezahlen gehören der Gerade, die oberen den Kurven an.

die letzteren durch die Konzentrationen der Lösungen dividiert, erhält man sofort die Aktivitätskoeffizienten. Des Gleichgewichts wegen haben sowohl die Oberfläche wie die Flüssigkeit dieselbe Aktivität, natürlich aber nicht dieselben Aktivitätskoeffizienten. Da gleiches A

zentration und γ Aktivitätskonstante.) Dass ich die prinzipielle Übereinstimmung derselben mit meiner obigen Gleichung bisher leider übersehen habe, liegt wahrscheinlich daran, dass SCHOFIELD und RIDEAL ihre Gleichung hauptsächlich zur Berechnung von den Konstanten x und B benutzt haben. Dass nur die relativen Grössen zu berechnen sind, geht deutlicher aus meiner Form der Gleichung hervor.

gleichem F, und da nun auch gleiches F gleichem a entspricht, muss noch gleiches a gleiches A und damit u geben. Werden die Kurven der Fig. 1 auf Aktivitäten umgerechnet, werden sie folglich durch eine einzige Kurve ersetzt.

Bei den obigen Ausführungen ist die Osp. einem Druck gleichgestellt worden, und dementsprechend hat man eigentlich nicht die Aktivität, sondern die Fugazität oder den osmotischen Koeffizient zu bestimmen. BJERRUM[1]) hat diesen Koeffizient, φ, durch das Verhältnis des gemessenen Drucks, P, zu dem idealen, aus den Gasgesetzen berechneten Druck, P_i, definiert. Somit wird $\varphi = P : P_i = PV : RT$. Da nun P, F und V, A entspricht, wird φ ja gerade gleich $FA : RT$. Dies ist offenbar die Ursache der Brauchbarkeit dieser Funktion, um die Vorgänge mathematisch beschreiben zu können.

SCHOFIELD und RIDEAL haben folglich festgestellt, dass der osmotische Koeffizient für Fettsäurelösungen proportional F steigt. Ich habe danach gezeigt, dass dasselbe auch für Alkohol- und Urethanlösungen zutrifft, und ausserdem, dass der Koeffizient ganz unabhängig vom Salzgehalt ist. Doch ist zu betonen, dass diese Koeffizienten sich nur auf die Oberfläche, nicht wie die Aktivität auch auf die Flüssigkeit beziehen.

Hauptsächlich durch graphische Betrachtungen hat SEITH[2]) gefunden, dass salzhaltige Lösungen von kapillaraktiven Stoffen die gleiche Oberflächenkonzentration haben, wenn sie die gleiche relative Erniedrigung aufweisen. Hier ist die Erniedrigung F durch den Unterschied zwischen der Osp. der Lösung und der des reinen kapillaraktiven Stoffes dividiert worden. SEITH scheint aber kein besonderes Gewicht auf diese Relativität gelegt zu haben. Da die hieraus herrührenden Abweichungen sehr unbeträchtlich sind, und da die prinzipielle Idee wenigstens davon nicht beeinflusst wird, darf man wahrscheinlich SEITHS Ergebnisse als Belege auch für die Gleichung (a) ansehen.

GOARD und RIDEAL[3]) sind die einzigen, die sowohl Osp. als Aktivität an denselben Lösungen gemessen haben. Aus der Lage und Gestalt derjenigen Kurven, die ihre Resultate darstellen, schliessen

---

[1]) N. BJERRUM, Z. physikal. Ch. **104**, 406. 1923. [2]) W. SEITH, Z. physikal. Ch. **117**, 257. 1925. [3]) A. K. GOARD und E. K. RIDEAL, J. chem. Soc. London **127**, 1668. 1925.

sie erstens, dass äquiaktive Lösungen (die Aktivität bezieht sich auf Phenol) die nämlichen Oberflächenkonzentrationen haben, unabhängig vom Salzgehalt, und zweitens, dass die Aktivität von Lösungen mit der gleichen Osp. (nicht F) durch Zusatz von Salz ein wenig und zwar für jede Phenolkonzentration um denselben Betrag erhöht wird. Das alles ist in schönster Übereinstimmung mit der Gleichung (a).

Die Auffassung von der Oberflächenspannung als einem Druck.

Schofield und Rideals mehrmals erwähnte Gleichung ist, wie einige andere, auf Grundlagen der neuerlichen Untersuchungen von den auf Wasser schwimmenden Ölschichten aufgestellt worden. Über einen ziemlich weiten Bereich der Schichtdicke fand Langmuir[1]), dass die Kraft, F, die nötig ist, um die Ausbreitung der Schicht zu verhindern, proportional dem jeweiligen Areal der Schicht ist. Dem Druck und dem Volum der idealen Gase gemäss wurde daher die Formel $FA = RT$ aufgestellt. Diese Formel, deren Richtigkeit für Ölschichten sich experimentell feststellen lässt, übertrug nun Langmuir auf die Oberflächen der Lösungen, nur mit der Begründung, dass die nach der Gibbsschen Formel berechneten Oberflächenkonzentrationen wahrscheinlich als ähnliche Schichten auszulegen wären. Eine Lösung von einem kapillaraktiven Stoff sollte demnach mit einer wasserfreien Schicht dieses Stoffes bedeckt sein, und eine Salzlösung in ähnlicher Weise mit einer salzfreien Wasserschicht. F wurde dann gleich dem Unterschied zwischen der Osp. des Wassers und der der Lösung und A gleich dem reziproken Wert der Oberflächenkonzentration gesetzt. Da die Formel unter anderem voraussetzt, dass die Osp. sich proportional der Konzentration ändert, was für wässerige Lösungen nur als Grenzgesetz zutrifft, haben mehrere Forscher beinahe gleichzeitig der Formel eine Konstante zugefügt: $F(A - B) = RT$. Diese Formel, die nach Frumkin[2]) die Beobachtungsresultate durchaus nicht wiederzugeben vermag, hat Cassel[3]) mit Gibbs' Formel kombiniert. Es ergab sich dann

$$RT \ln \pi = RT \ln kC - \beta\pi.$$

---

[1]) J. Langmuir, J. Am. chem. Soc. **39**, 1848. 1917. [2]) A. Frumkin, Z. physikal. Ch. **116**, 469. 1925. [3]) H. Cassel, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **6**, 104. 1927. Diese Abhandlung ist fast gleichzeitig mit meiner dänischen Schrift erschienen. Cassel schreibt freilich das zweite Glied als $R\pi \ln kC$; es dürfte ein Druckfehler sein.

Hierin ist $\pi = F$, C die Konzentration und k und β Konstanten.

Diese Gleichung entspricht nach CASSEL sehr nahe der alten, von SZYSZKOWSKI vorgeschlagenen, empirischen Gleichung. Da die Richtigkeit derselben eine Voraussetzung für LANGMUIRS und FRUMKINS Benutzung der sogenannten maximalen Oberflächenkonzentration ist, habe ich versucht, meine Resultate nach derselben zu berechnen. Die Forderungen der Gleichung wurden von den experimentell gefundenen Werten gar nicht erfüllt. Aus Fig. 1 geht auch hervor, wie unzulässig es ist, die maximale Oberflächenkonzentration als einen Grenzwert zu benutzen. Im übrigen trifft die Gleichung nur für den allerersten ungefähr geraden Teil der Kurve zu, und deswegen ist sie für die gewöhnlich benutzten Fettsäuren sehr anwendbar, weil die letzten so wenig löslich und die Osp. so stark erniedrigend sind, dass nur der erste Teil der Kurve sich experimentell festlegen lässt. In betreff der Urethankurve darf ich hinzufügen, dass mehrere Ausdrücke zweiten Grades eine gute Übereinstimmung gegeben haben. Da die Abweichungen auffallend systematischer Art waren, verzichte ich allerdings, sie zu veröffentlichen.

Das wesentliche Versehen bei der Aufstellung der obigen Gleichungen rührt von der Nichtberücksichtigung des tiefgehenden Unterschieds zwischen Ölschichten und eigentlichen Oberflächen her. In bezug auf Ölschichten ist nämlich die äussere Kraft die zusammendrückende, und die „freiwillige" ist die ausbreitende, während dies sich in bezug auf Oberflächen von Lösungen gerade umgekehrt verhält. Dass die Kräfte in entgegengesetzter Richtung ziehen, darf man wohl nicht als belanglos ansehen, wenigstens darf die Osp. als ein Druck in die Gleichungen nicht eingeführt werden. Weiter mag man bemerken, dass Öl und die benutzten Fettsäuren so schwerlöslich und so schwerflüchtig sind, dass die Schicht als eine „losgerissene" Phase anzusehen ist, z. B. als Dampf allein oder Flüssigkeit allein. Die Oberfläche einer Flüssigkeit gegen ihren Dampf steht dagegen im Gleichgewicht mit den beiden aneinander berührenden Phasen. Wird die Oberfläche vergrössert, gehen nur Moleküle aus den homogenen Phasen in die Oberfläche hinein, keine Schicht und kein Häutchen wird gedehnt und noch weniger gespannt. Die Osp. ist von einer Änderung des Areals der Oberfläche völlig unabhängig. Dies entspricht durchaus dem Konstantbleiben des Druckes bei Änderung des Volums eines im Gleichgewicht stehenden Systems von Dampf und Flüssigkeit.

Bei Lösungen tritt noch ein weiterer Umstand hinzu. Nach LANGMUIR liegen die der Oberflächenkonzentration entsprechenden Moleküle eines kapillaraktiven Stoffs zerstreut auf der Oberfläche, und je dichter, je grösser ist die Konzentration und folglich, um so niedriger die Osp. Dass eine dichtere Molekülschicht eine niedrigere Osp. geben kann, scheint mir aber recht unwahrscheinlich, wenn zwischen den Molekülen sich keine anderen Moleküle (z. B. von Wasser), die eine grössere Spannung auszuüben vermögen, gelagert haben, so dass die Erniedrigung der Osp. durch eine Abnahme der letzteren hervorgebracht werden kann. In diesem Falle besteht die Oberfläche aber nicht aus einer Schicht reinen Stoffs, sondern aus einer Lösung; weiterhin ist F ja kein osmotischer und damit nach aussen wirkender Druck, sondern eine zusammenziehende Spannung. Bei dieser Gelegenheit beschränke ich mich auf diese Andeutungen.

Der Unterschied zwischen der von Gibbs definierten Oberflächenfunktion und der gewöhnlichen Oberflächenspannung.

Gegen die Gleichung (a) und die darauf fussende Methode zur Ermittlung der Aktivität von gelösten Stoffen lassen sich offenbar verschiedene Einwände erheben. Dass es so schwierig ist, einwandfreie Gleichungen auf diesem Gebiet aufzustellen, liegt augenscheinlich daran, dass man die Osp. als Ausdruck für allzu verschiedene Erscheinungen gelten lässt, und, dass man diese Spannung in oft irreführender Weise mit den Kräften, die die Anhaftung (Adhäsion und Adsorption) bedingen, zusammenwirft.

Um die Aktivität tadellos berechnen zu können, ist es unbedingt notwendig, scharfe und eindeutige Definitionen der beteiligten Begriffe und Funktionen zu haben. Ich werde nun die dazu nötigen Auseinandersetzungen und Klarlegungen in Angriff nehmen. Zunächst glaube ich, ist es zweckmässig festzustellen, dass der gemessenen Osp. überhaupt keine für die Oberfläche eigenartige noch besondere Oberflächenenergie entspricht. Diese nur scheinbar gewagte Behauptung steht in keinem Widerspruch weder mit LAPLACES noch mit GIBBS' ursprünglicher mathematischen Beschreibung der Oberflächenvorgänge, wohl aber mit den heutigen Auffassungen.

Jede experimentelle Messung der Osp. wird fast ausnahmslos an gekrümmten Flächen ausgeführt. Die gegenseitige Anziehung der in diesen Flächen liegenden Moleküle muss notwendigerweise eine der Krümmung der Fläche abhängige Komponente normal (senkrecht)

zur Oberfläche geben. Es ist immer diese Komponente, die gemessen wird, wie bereits LAPLACE es beschrieben hat. Hieraus folgt aber, dass die Osp. in der gleichen Weise und in jeder Richtung überall in der homogenen Phase ihre Wirkung ausübt. Nur weil man die Spannung immer in der Oberfläche misst, schliesst man ohne weiteres, dass sie ausschliesslich hier herrscht, wonach man dieser Fläche eine besondere potentielle Energie zuschreibt. Dies Missverständnis tritt besonders deutlich bei den zahlreichen theoretisch ausgedachten „Versuchen" mit ebenen Häutchen und Lamellen hervor, die zwischen zwei festen Wänden ausgespannt sind. Die Kraft, die diese Wände zusammenzieht, lässt man ohne irgendeine Erklärung in zwei ganz willkürlich gewählten Oberflächenschichten wirken, obgleich die Kraft — ich möchte sagen selbstverständlich — von den Molekülen des ganzen Querschnitts der Lamelle herrührt (also auch von den, sehr selten auf Figuren gezeichneten, gekrümmten Flächen, die sich immer gegen feste Begrenzungen bilden).

Ausser der tangentiellen Kraft sind noch zwei Drücke in Betracht zu ziehen. Nach einer noch heute sehr verbreiteten Anschauung wird die Grenzschicht, weil ihre Moleküle nur von seiten der Flüssigkeit (hier denkt man folglich nur an Grenzen gegen luftförmige Phasen) hin angezogen wird, mit grosser Kraft gegen das Innere der Flüssigkeit drücken. Zur Aufrechterhaltung dieser unrichtigen Meinung hat unzweifelhaft die Deduktion der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung beigetragen, trotzdem bereits MAXWELL auf die Absurdität der Annahme eines solchen gewaltigen Druckes der Kapillarschicht auf die Flüssigkeit gewiesen hat[1]). Diese Hinweisung darf hier hinreichend sein, obgleich ich der Meinung bin, dass das letzte Wort damit nicht gesagt ist. Dieser Druck wird oft fehlerhaft LAPLACES Molekulardruck genannt; der von LAPLACE definierte Druck normal zur Oberfläche ist vielmehr als ein reiner Kohäsionsdruck anzusehen, ein Druck, der aus allen Rechnungen über Kapillarwirkungen herausfällt und daher immer als unabhängig der Osp. betrachtet wird. Dieser letzte Umstand scheint mir wenigstens höchst unwahrscheinlich. Sowohl die tangentielle (die Osp.) als auch die normale Kraft (Kohäsion) bezieht sich jedoch auf dieselben Wirkungen von denselben Molekülen. Dass die Osp. in wenigen Dyn, die normale Kraft dagegen in einigen Tausend Millionen Dyn angegeben werden, darf daher eine

[1]) Zitiert nach G. BAKKER, Kapillarität und Oberflächenspannung (Handb. d. Experimentalphysik **6**, 39. 1928).

Absurdität genannt werden. Dass dieselbe nur eine scheinbare ist, meine ich, dem Umstand zuschreiben zu können, dass die normale Kraft als ein Druck auf einer Fläche, die Osp. als ein Zug in einer 1 cm langen Reihe Moleküle berechnet wird. Um den Zug auf 1 cm^2 zu erhalten, hat man dann mit der Anzahl der Molekülreihen auf 1 cm zu multiplizieren. Eine gleichmässige Verteilung der Moleküle vorausgesetzt ergibt sich durch ganz einfache Rechnungen, dass auf jedem Zentimeter (nicht Quadratzentimeter) im Wasser $3 \cdot 10^7$ Moleküle vorhanden sind, und demnach die gleiche Anzahl Reihen auf jedem Quadratzentimeter. Da die Osp. ungefähr 70 Dyn/cm beträgt, wird der Zug auf jeder Flächeneinheit $2 \cdot 10^9$ Dyn. Es ist 2000 Millionen Dyn oder etwa 2000 Atm. und folglich von derselben Grössenordnung wie der Kohäsionsdruck, der eigentlich auch ein Zug ist.

Falls man es für unzulässig hält, eine Fläche einen tangentiellen Zug ausüben zu lassen, kann man ja einfach in entgegengesetzter Richtung rechnen und wird dann die Kohäsion als einen Zug in einer Reihe von Molekülen erhalten, und zwar ein Zug von derselben Grösse wie die Osp. Diese Übereinstimmung unterstützt in erheblichem Grade meine Behauptung, dass die in der Oberfläche gemessene Spannung die gleiche ist wie die Spannung in dem Inneren der Flüssigkeit.

Hier möchte ich hinzufügen, dass SCHOFIELD und RIDEAL mittels ihrer Gleichung und durch Vergleich mit AMAGATS Messungen an Stickstoff gefunden haben, dass eine Erniedrigung der Osp. von 60 Dyn einem Druck von etwa 3000 Atm. entspricht.

Welchen Einfluss haben nun die obigen Ausführungen auf die Bedeutung der GIBBSschen Formel, wie sie gewöhnlich benutzt wird, und wie ich sie zur Berechnung einer Grösse, die Oberflächenkonzentration genannt wird, angewendet habe. In Worten ausgedrückt besagt die Formel, dass ein gelöster Stoff, der die Osp. erniedrigt, sich in der Oberfläche anreichert und umgekehrt. Kinetisch wird sie folgendermassen hergeleitet. Wenn ein gelöster Stoff die Spannung in der Oberfläche erniedrigt, wird er natürlich dahin gezogen, und wenn er umgekehrt die Spannung erhöht, wird er davon weggezogen, denn in den beiden Fällen wird die Spannung dadurch vermindert. Diese Wanderung des gelösten Stoffes setzt sich selbstverständlich nur so lange fort, bis der osmotische Druck, der eine gleichmässige Konzentration aufrecht zu erhalten erstrebt, ins Gleichgewicht mit der Osp. gekommen ist.

Man vergisst dabei aber völlig, dass die Spannung zwischen den Molekülen sich nicht nur in der Oberfläche, sondern auch überall in dem Inneren der Flüssigkeit ändert, obwohl die Änderungen hier keine merkbare Erscheinung hervorrufen, jedenfalls nicht, solange die Aufmerksamkeit nur auf die Oberfläche gelenkt ist. Auch der normale Druck wird von gelösten Molekülen geändert, und auch dies geschieht immerhin durch die ganze Flüssigkeit. Überall stellt sich die gleiche Spannung (Druck und Zug) ein, und damit wird die Gibbssche Formel ihrer Grundlage beraubt. Zu betonen ist, dass dies nur zur Geltung kommt, wenn die Formel in der zur Zeit üblichen Weise benutzt wird.

Eine Änderung der Osp. verursacht keine grössere noch niedrigere Konzentration in der Oberfläche. Pawlow[1]), der als der einzige die einfache Gibbssche Formel in ablehnendem Sinne kritisiert hat, stellt fest, dass die heutige Bedeutung völlig unzulässig ist, und dass eine Anreicherung in der Oberfläche nur in sehr seltenen Fällen stattfinden kann.

Misst man die Osp. von Quecksilber, das mit einer Schicht Dampf oder Wasser ist, das mit einer Ölschicht bedeckt ist, gilt diese Messung nicht der Osp. der Flüssigkeit, sondern der vereinigten Wirkung von drei Oberflächen, und zwar der der Flüssigkeit und der beiden der Schicht. In diesem Zusammenhang ist hervorzuheben, dass die kinetischen Ableitungen der Formel Unlöslichkeit der adsorbierten Moleküle erfordert.

Obgleich die gegenseitige Anziehung der Moleküle keine besonderen Kräfte noch Konzentrationen in der Oberfläche hervorzurufen vermag, kommen doch viele andere Umstände vor, die eine eigenartige Beschaffenheit und Zusammensetzung der Oberfläche verursachen können. Diese bildet ja doch die Grenze zwischen zwei Phasen mit sehr verschiedenen Eigenschaften. Bei wässerigen Lösungen wird somit der grosse Unterschied zwischen den Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeit und des Dampfes bewirken, dass die elektrisch neutralen Moleküle (z. B. von Urethan) an die Oberfläche angezogen, während die geladenen Ionen daraus abgestossen werden[2]). Dies stimmt einigermassen mit den Änderungen, die als Wirkungen der Osp. angenommen werden, überein.

---

[1]) P. N. Pawlow, Koll. Z. **35**, 89. 1924. [2]) Diese elektrischen Vorgänge sind z. B. von Debye, Frumkin, Rehbinder und Wagner untersucht worden.

Dem elektrischen Bau der Moleküle zufolge entsteht auch die heute sehr allgemein bekannte Orientierung der Moleküle der Oberfläche, worauf zuerst HARKINS und LANGMUIR hingewiesen haben. Dabei ist nicht zu übersehen, dass auch im Inneren der Flüssigkeit eine ganz entsprechende und wenigstens ebenso ausgesprochene Orientierung statthat, und zwar besonders in wässerigen Lösungen wegen des ausgeprägten dielektrischen Baues der Wassermoleküle.

An der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf spielen auch die kinetischen Molekülbewegungen eine bei weitem nicht zu vernachlässigende Rolle. In der Oberfläche von Wasser, das im Gleichgewicht mit Dampf steht, und wo daher gleich viele Moleküle in den Dampfraum hinauffliegen, wie sich wieder auf der Oberfläche niederschlagen, werden sämtliche Moleküle, nach Berechnungen von HARKINS, 7 Millionen Male jede Sekunde durch andere Moleküle ersetzt. In einer Lösung werden diese heftigen und stürmischen Bewegungen bewirken, dass die am leichtesten flüchtigen Moleküle vorzugsweise in den Dampfraum hinein gelangen, und demnach auch in grösserer Menge sich in den äussersten Schichten anhäufen, wogegen die schwer beweglichen Ionen nur in geringem Grade mit ins Spiel kommen. In dieser Weise entsteht eine Neigung zu einer Schichtbildung, die der nach GIBBS' Formel berechneten ähnlich ist; sie ist allerdings von der Osp. nicht hervorgerufen worden.

Als eine natürliche Folge der schnellen und energischen Bewegungen an der Oberfläche entsteht notwendigerweise ein stetiger, freilich aber sehr schroffer Dichtigkeitsübergang, der schon von MAXWELL zur Ausbildung seiner Theorie der Osp. ausgewertet wurde. In neuerer Zeit haben HULSHOF[1]) und besonders eingehend BAKKER[2]) gezeigt, dass durch die Annahme einer derartig gebauten Grenzschicht sich die Ursache einer, auch auf ebenen Flächen herrschende, Osp. restlos erklären liess.

Dies eben geschilderte Bild, das auch der Adsorption von Gasen auf Quecksilber sich anpassen lässt, hat sicher GIBBS bei Ausarbeitung seiner Fundamentalgleichung der Oberflächenfunktion vorgeschwebt. Unter dieser Voraussetzung versteht man jedenfalls die Gleichungen am besten. Aus seiner Fundamentalgleichung leitet GIBBS eine einfachere ab, die später durch Einführung der Beziehung zwischen dem

---

[1]) H. HULSHOF, Ann. Physik (4) **4**, 165. 1901. Z. physikal. Ch. **128**, 110. 1927.
[2]) BAKKER, loc. cit.

chemischen Potential und der Aktivität bzw. Konzentration in die sogenannte GIBBSsche Formel umgeformt worden ist. Um zu entscheiden, ob die Osp. nach LAPLACE tatsächlich identisch ist mit der durch GIBBS' Gleichung definierten Grösse, ist eine Erläuterung dieser Gleichung im physikalisch-chemischen Sinne erforderlich.

Für homogene Phasen lautet die Fundamentalgleichung:

$$d\varepsilon = td\eta - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots \mu_n dm_n \quad (12)$$

[1])

und für die Oberflächenphase:

$$d\varepsilon^s = td\eta^s + \sigma ds + \mu_1 dm_1^s + \mu_2 dm_2^s + \ldots \mu_n dm_n^s \quad (501)$$

Es bedeutet ε die Energie des Systems, t die Temperatur, η die Entropie, p den Druck, v das Volumen, μ das chemische Potential, m das Gewicht des Stoffes, s die Fläche und σ die Oberflächenenergie. (Die Grösse der Oberflächenenergie und die der Osp. im gewöhnlichen Sinne des Ausdrucks lassen sich bekanntlich durch die gleiche Zahl wiedergeben.)

Es ist die Definition dieser eigentümlichen Oberflächenphase, die die meisten Schwierigkeiten und Missverständnisse veranlasst hat. Die Gleichung gilt nur für ebene Flächen. GIBBS denkt sich die Phase derart begrenzt, dass sie alles inhomogene umschliesst. Durch alle Punkte, die in bezug auf Dichte, Potential usw. einander gleich sind, legt GIBBS eine „Teilungsfläche", deren Lage in der physikalischen Oberfläche ganz willkürlich zu wählen ist. Als Grenze der Oberflächenphase denkt man sich dann eine geschlossene Fläche, die durch Bewegung von Geraden, die senkrecht zu dieser Teilungsfläche stehen und eine beliebige, in der letzteren liegende, geschlossene Kurve durchschneiden, entstanden ist. Weiter gibt GIBBS an, dass die Phase noch von zwei gleichfalls gedachten, auf jeder Seite der Teilungsfläche liegenden und mit derselben parallelen Flächen begrenzt wird. Die Lage dieser Flächen ist dadurch bestimmt, dass ausserhalb derselben die Phasen vollkommen homogen sein sollen. Es scheint mir aber mehr anschaulich und weniger leicht missverständlich, sich vorzustellen, dass die Oberflächenphase, die man eigentlich nicht Phase nennen dürfte, nur von einer in den beiden Enden offenen „Röhre" begrenzt ist, die sich — im Vergleich mit Molekularabständen — unendlich tief in die beiden einander berührenden, homogenen Phasen hinein verlängert.

[1]) Die Zahlen weisen auf die Gleichungsnummern in J. W. GIBBS, The Collected Works, Vol. 1, 1928 (bzw. 1906) hin.

Es ist nämlich von überaus wesentlicher Bedeutung, dass alle der Oberflächenphase zugehörigen Grössen nur für diejenigen Stoffmengen usw. gelten, die mehr in der Phase vorhanden sind, als wenn die entsprechenden Grössen der beiden sich berührenden homogenen Phasen unverändert bis an eine willkürlich gelegte Teilungsfläche fortgesetzt würden.

Die Oberflächenphase ist demzufolge keinem selbständigen Raum in dem System beigemessen, sie ist den anderen Phasen überlagert, und ist demgemäss nicht zweidimensional sondern dreidimensional. Die beiderseits einer Grenzfläche tatsächlich vorhandenen Umstände (Stoffdichte usw.) werden daher als eine Summe von den Umständen von zwei gedachten Systemen betrachtet. Das eine enthält zwei völlig homogene Phasen, die einander in einer nur zweidimensionalen Grenzfläche berühren, in welcher alle Eigenschaften eine diskontinuierliche Änderung erleiden. Das andere System enthält den Überschuss an Stoffen, deren Dichten sich kontinuierlich ändern; sie erreichen erfahrungsgemäss in ziemlich kurzem Abstand der Grenzfläche eine zu vernachlässigende kleine Grösse. Nur für dieses letztere System gilt die Gleichung (501).

Falls die beiden Phasen homogen wären, würde nach GIBBS die Oberflächenphase keine Osp. besitzen, denn σdS wird gleich Null. Die Grösse σ ist deshalb gar nicht die gleiche wie die Osp., die nach LAPLACE von der gegenseitigen Anziehung zwischen Flüssigkeitsteilchen herrühren, denn eine solche Anziehung muss ihre Wirkung entfalten, sei es, dass die Flüssigkeit homogen oder inhomogen sei. Da wohl niemand eine derartige Anziehung verneinen kann, muss notwendigerweise eine Osp., die grundsätzlich verschieden von GIBBS' Oberflächenenergie ist, die letzte aber überlagernd, vorhanden sein. Die erstere, die eigentliche Osp., rührt von den Kräften her, die sich parallel bzw. tangentiell zur Oberfläche und demnach in jeder Phase für sich finden, die letztere, die man vielleicht den Oberflächendruck nennen könnte, ist den Kräften zuzuschreiben, die vorzugsweise senkrecht zur Oberfläche stehen und daher von einer Phase nach der anderen hin wirken. Neben diesen zwei Drücken sind noch die Erscheinungen zu berücksichtigen, die die kinetischen Bewegungen sowie die elektrischen Verschiebungen hervorrufen.

Der Oberflächendruck ist kein Zug in einer Oberfläche, er ist nach GIBBS ebenso räumlich verteilt wie der gewöhnliche Druck (p). Dass die zwei Glieder $p\,dv$ und σdS mit entgegengesetzten Vorzeichen

versehen sind, liegt nur daran, dass eine Vergrösserung der Oberfläche eine Zunahme, eine Vergrösserung des Volumens aber eine Abnahme der Energie mit sich führt. Es ist dies nicht deshalb, weil die zwei Drücke in entgegengesetzter Richtung wirken; diese sind nach GIBBS völlig gleichartig (wenigstens nach seinen Gleichungen, die ich hier allein betrachtet habe).

GIBBS' Oberflächenenergie bezieht sich (bei konstanter Temperatur) auf die chemischen Potentiale und die Mengen der anwesenden Stoffe in genau derselben Weise wie die Volumenenergie. Es ist dies aus den beiden Gleichungen (12) und (501) ersichtlich (und noch deutlicher aus den abgeleiteten Gleichungen [97] und [503]). Demgemäss wird der Oberflächendruck von den Anhaftungsvorgängen bedingt; er ist aber keine Ursache dazu, sondern eine natürliche Folge daraus.

Für die soeben erwähnten Vorgänge ist die verkürzte Gleichung

$$u_1 = \div \frac{d\sigma}{d\mu_1}$$

immerhin durchaus wertvoll, obgleich die Bedeutung eine mehr selbstverständliche geworden ist. Die Voraussetzung derselben ist das $d\mu_2 = 0$ in bezug auf den anderen Stoff des Systems, es ist $\mu_2 =$ konstant bis an die Teilungsfläche. Dies trifft für Oberflächen von festen Stoffen und Quecksilber zu, denn hierin sind die meisten anhaftenden Stoffe unlöslich.

Es würde nun verlockend sein, die Betrachtungen von GIBBS sowie die oben dargelegten Auffassungen im Vergleich mit den Anschauungen und Ausführungen der späteren Forscher ausführlich durchzugehen. Bei dieser Gelegenheit verzichte ich aber darauf, damit man das Wesentliche — der Unterschied der Osp. gegen den Oberflächendruck — über Einzelheiten und Literaturkritik nicht vergessen soll.

Da das von mir im ersten Abschnitt dieser Mitteilung berechnete u nach den obigen Ausführungen nunmehr keine Oberflächenkonzentration darstellt, konnte meine darauf begründete Methode zur Berechnung von Aktivität vielleicht wertlos erscheinen. Welcher Anschauung man auch huldigt, u bleibt doch immerhin die partielle Änderung der Osp. mit dem Logarithmus der Aktivität und stellt deswegen eine sehr wertvolle Rechnungsgrösse dar. Weiterhin habe ich die Gleichungen nur so weit benutzt, wie sie sich experimentell

nachweisen lassen. Ich bin daher der Meinung, dass die formelle und prinzipielle Richtigkeit sowohl von SCHOFIELD und RIDEALS wie von meiner Gleichung bestehen bleiben; nur sind den beteiligten mathematischen Grössen andere physikalische Bedeutungen und Bereiche beizulegen.

Einige Bemerkungen und Auseinandersetzungen (z. B. betreffs der Gleichung [500]) in GIBBS' Abhandlungen deuten darauf hin, dass es möglich ist zu bestreiten, dass die oben vorgeführten Auffassungen auch in allen Einzelheiten mit denen von GIBBS übereinstimmen. Ob dies der Fall sei oder nicht, scheint mir nichtsdestoweniger von keiner entscheidenden Bedeutung zu sein; immerhin bin ich der Meinung, dass es für die zukünftige Forschung zweckmässig und unerlässlich ist, wenigstens über zwei voneinander scharf zu unterscheidende Grössen, wie die Osp. und der Oberflächendruck in der oben definierten Bedeutung, verfügen zu können.

Ferner möchte ich noch hinzufügen, dass die vorliegende Arbeit nur als ein erster bescheidener Anfang zu betrachten ist.

Zusammenfassung.

Von dem System Urethan—Natriumchlorid—Wasser wurden nach GIBBS' Formel die Oberflächenkonzentrationen berechnet. Durch Einführung dieser Werte in eine von SCHOFIELD und RIDEAL aufgestellte Gleichung ergab sich, ausser einer Bestätigung derselben, dass die Lage der Kurve bis zu mässig hohen Konzentrationen ganz unabhängig vom Salzgehalt war. Daraus folgt, dass Lösungen, die dieselbe Erniedrigung der Osp. aufweisen, auch dieselbe Oberflächenkonzentration haben. Es wurde bewiesen, dass die von SCHOFIELD und RIDEAL benutzte Grösse $FA:RT$ eigentlich einen osmotischen Koeffizient darstellt.

Durch Kombination der erwähnten Gleichung mit GIBBS' Formel wurde eine Gleichung ermittelt, die eine Berechnung der chemischen Aktivität aus der Osp. zulässt.

Die Oberflächenschichten von Lösungen darf man den auf Wasser schwimmenden Ölschichten nicht gleichstellen, unter anderem, weil die Kräfte in entgegengesetzter Richtung wirken.

Es wurde behauptet, dass der gemessenen Osp. überhaupt keine der Oberfläche eigenartige noch besondere Oberflächenenergie entspricht, denn die Spannung entfaltet seine Wirkung in irgendwelchem Punkte in der Flüssigkeit in gleicher Weise wie in der Oberfläche.

Diese Aussage wird dadurch gestützt, dass die Osp. sich der Grösse nach von dem Kohäsionsdruck nicht erheblich unterscheidet, wie bisher angenommen wurde. Werden die beiden in übereinstimmender Weise berechnet, entweder als ein Druck auf einer Fläche oder als ein Zug in einer Reihe Moleküle, erhält man eine Grösse von derselben Grössenordnung. Aus der Behauptung folgt auch, dass GIBBS' Formel ihren gewöhnlichen Sinn verliert.

Die Eigentümlichkeiten der von GIBBS in genialer Weise ausgedachten Oberflächenphase wurden ausführlich hervorgehoben und erläutert, um dadurch zu zeigen, dass die durch GIBBS' Fundamentalgleichung definierte Oberflächenfunktion sich von der gewöhnlich gemessenen Osp. grundsätzlich unterscheidet. Die letztere, die eigentliche Osp., rührt von den Kräften her, die sich parallel bzw. tangentiell zur Oberfläche und demnach in jeder Phase für sich finden, die erstere, die man vielleicht den Oberflächendruck nennen könnte, ist den Kräften zuzuschreiben, die hauptsächlich senkrecht zur Oberfläche stehen und daher von einer Phase nach der anderen hin wirken. Der Oberflächendruck ist demgemäss von den Anhaftungsvorgängen bedingt, er ist aber keine Ursache dazu, sondern eine natürliche Folge daraus.

Kinetik der Salpetersäure.

Oxydation von arseniger Säure.

Von

E. Abel, H. Schmid und J. Weiss.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 1. 30.)

Unter Zugrundelegung der Kinetik der Salpetrigsäure wird die Kinetik der Salpetersäure an Hand des Beispiels der Oxydation von arseniger Säure untersucht und diskutiert.

Wiewohl Salpetersäure eines der gebräuchlichsten Oxydationsmittel ist, hat sich ein tieferer Einblick in die Kinetik ihrer Wirkungsweise bisher nicht gewinnen lassen. Aus den sehr zahlreichen Arbeiten, die dieser Frage gelten, kann eigentlich kaum mehr als die eine Erkenntnis abgeleitet werden, dass bei der Oxydation durch Salpetersäure salpetrige Säure eine Rolle spielt; über diesen einen qualitativen Befund hinaus haben jedoch, soweit wir sehen, die bisherigen kinetischen Untersuchungen ein positives Ergebnis nicht zu erzielen vermocht. Gerade aber dieser Befund ist es, der den gewordenen Sachverhalt leicht verstehen lässt; offenbar musste der Blosslegung der HNO_3-Kinetik die der HNO_2-Kinetik vorangehen, die nach den Ergebnissen, zu denen E. Abel und H. Schmid[1]) kürzlich gelangt sind, so viel des Sonderlichen aufweist, dass deren Überlagerung durch einen sich gleichzeitig abspielenden Oxydationsvorgang einer Klärung dauernd im Wege stand. Erst die hier gewonnene Einsicht scheint für eine solche den Weg frei zu machen; die vorliegende Arbeit soll dies an einem Beispiel illustrieren.

Die Wahl des der Oxydation durch Salpetersäure zu unterwerfenden Partners fiel auf arsenige Säure[2]), weil hier der nicht allzu häufige Fall vorliegt, dass ein Reduktionsmittel jeweils leicht und exakt feststellbarer Konzentration im homogenen System glatt und

---

[1]) E. Abel und H. Schmid, Z. physikal. Ch. **132**, 55. 1928. **134**, 279. 1928. **136**, 430. 1928. E. Abel, H. Schmid und S. Babad, Z. physikal. Ch. **136**, 135, 419. 1928. [2]) Vgl. A. Klemenc und F. Pollak, Z. anorg. Ch. **115**, 131. 1921. Ferner A. Klemenc und R. Schöller, Z. anorg. Ch. **141**, 231. 1924. A. Klemenc und L. Klima, Z. anorg. Ch. **179**, 379. 1929.

bis zum völligen Aufbrauch der niedrigeren Oxydationsstufe[1]) offenbar nur zu einem einzigen Produkt oxydiert werden kann. Auch liess sich in Vorversuchen leicht bestätigen[2]), dass mit Salpetersäure an sich arsenige Säure nicht zu reagieren vermag, was freilich nach der unserer Theorie zugrunde liegenden Voraussetzung nicht als spezifische Eigenschaft der arsenigen Säure, vielmehr als generelle Eigenschaft der Salpetersäure anzusprechen wäre.

A. Zur Theorie des Oxydationsmechanismus der Salpetersäure.

Nach den loc. cit. entwickelten Anschauungen führt das Zusammenbestehen von Salpetersäure mit ihrem Reduktionsprodukt Stickoxyd zu der Reaktionenfolge:

$$2\,(HNO_3 + 2\,NO + H_2O = 3\,HNO_2) \qquad (\alpha)$$
$$3\,(R + 2\,HNO_2 \quad = RO + 2\,NO + H_2O) \qquad (\beta)$$
$$3\,R + 2\,HNO_3 \quad = 3\,RO + 2\,NO + H_2O, \qquad (I)$$

die — im Einklang mit der Oxydationsträgheit von HNO_3 gegenüber der Oxydationswirksamkeit von HNO_2 — in weitem, wenn nicht überhaupt im gesamten Umfange für die Oxydationskinetik der Salpetersäure verantwortlich ist; in gleichem Bereiche kommt dann die Kinetik der Bruttoreaktion (I) durch die simultanen Differentialgleichungen zustande:

$$\frac{d_\alpha(NO)}{dt} = 2\,\frac{d(HNO_3)}{dt} = -\frac{2}{3}\,\frac{d_\alpha(HNO_2)}{dt} = \frac{2}{3}\,\psi$$

$$\frac{d_\beta(NO)}{dt} = 2\,\frac{d(RO)}{dt} = -2\,\frac{d(R)}{dt} = -\frac{d_\beta(HNO_2)}{dt} = \varphi,$$

wo

$$\psi = k_1\,\frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2} - \overline{k_2}\,[HNO_2]\,[H^{\cdot}]\,[NO_3^{\prime}]^3)$$

und die Konzentrationenfunktion φ die Geschwindigkeit von (β) (bezogen auf HNO_2) bedeutet, die selbstverständlich von der Natur des zu oxydierenden Partners R abhängt. Die Kinetik der Oxyda-

---

[1]) Das Gleichgewicht zwischen arseniger Säure und Salpetersäure bzw. salpetriger Säure liegt, wie sich z. B. durch Zuhilfenahme der bezüglichen J'-Reaktionen leicht berechnen lässt, gänzlich auf Seite der Arsensäure. [2]) Vgl. A. Klemenc und F. Pollak, loc. cit. [3]) In $\overline{k_1}$ und $\overline{k_2}$, den auf HNO_2 bezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion (α), ist noch die Abhängigkeit vom ionalen Gehalt enthalten, wie diese von E. Abel und H. Schmid (loc. cit.) seinerzeit festgelegt wurde. — Rund geklammerte Symbole bedeuten die analytischen, eckig geklammerte die tatsächlichen Gehalte in Molen (Grammformelgewichten) pro Liter.

tion durch Salpetersäure erschöpft sich mithin in der Ermittlung von φ, das ist der Kinetik der Oxydation durch salpetrige Säure. Die Beziehung zwischen den beiden Reaktionsausmassen ist durch die Differentialgleichung

$$\frac{d_\alpha(NO)}{d_\beta(NO)} = \frac{2\,\psi}{3\,\varphi}$$

festgelegt. Demzufolge ist

$$\frac{d(HNO_2)}{dt} = \frac{d_\alpha(HNO_2) + d_\beta(HNO_2)}{dt} = -(\psi + \varphi)$$

$$\frac{d(NO)}{dt} = \frac{d_\alpha(NO) + d_\beta(NO)}{dt} = \frac{2}{3}\,\psi + \varphi.$$

Das äussere Bild der Oxydation durch Salpetersäure wird im Hinblick auf die entscheidende Rolle, die die beiden Zwischenprodukte salpetrige Säure und Stickoxyd hierbei spielen, und in Anbetracht der „Mittellage" des Salpetrigsäure—Salpetersäuregleichgewichts (α) ein recht sehr verschiedentliches sein können; diesbezüglich seien unter der Voraussetzung, dass es überhaupt zu stationären Zuständen zu kommen vermag[1]), denen das Ausgangssystem bei Konstanthaltung der Ausgangskonzentrationen der bezüglichen Partner, wenn auch nur unendlich langsam, zustrebt, ihre Beschaffenheit und Lage kurz diskutiert, zumal diese Grenzzustände praktisch vielfach auch bei zeitlich variablen Partnerkonzentrationen — diesfalls von dem einen von uns gelegentlich als „quasistationär" bezeichnet[2]) — als hinreichend zu Recht bestehend gelten können.

Der Beschaffenheit nach bedingt hier das Doppel der Zwischenstoffe naturgemäss auch ein Doppel solcher stationärer Zustände, geknüpft an die Stationaritätsbedingungen (der Index (0) soll auf Substitution der bezüglichen Ausgangskonzentrationen hinweisen):

$$(\psi)_0 + (\varphi)_0 = 0$$

unter Isolierung der Reaktion (I) bei der stationären HNO_2-Konzen-

[1]) Dies wird dann nicht der Fall sein, wenn der Stationaritätsansatz keine positive (reelle) Wurzel besitzt; letzteres träfe z. B. zu, wenn bei einer Kinetik $\varphi = \text{prop.}\,[HNO_2]$ unter Konstanthaltung aller Bruttoreaktionspartner von (I) die experimentellen Massnahmen so getroffen sind, dass $\text{prop.}_0 \gtrless \bar{k}_2[H^\cdot]_0[NO'_3]_0$; dann strebt das System — wesentlich dank der Eigentümlichkeit, dass auch die Bildung von HNO_2 an Gegenwart von HNO_2 gebunden ist — nicht der Reaktion (I), sondern dem Aufbrauch von HNO_2 und hiermit dem praktischen Reaktionsstillstand zu.
[2]) E. Abel, Z. physikal. Ch. **136**, 161. 1928.

tration $[HNO_2]_s$, der — voraussetzungsgemäss — positiven (reellen) Wurzel dieser Gleichung, bzw.

$$\frac{2}{3}(\psi)_0 + (\varphi)_0 = 0$$

unter Isolierung der Reaktion (II)

$$HNO_3 + 2\,NO + H_2O = 3\,HNO_2 \qquad (\alpha)$$

$$2\,HNO_2 + R = RO + 2\,NO + H_2O \qquad (\beta)$$

$$HNO_3 + R = RO + HNO_2 \qquad \text{(II)}$$

bei dem sich aus letzterer Bedingung ergebenden stationären NO-Druck $(p_{NO})_s$[1]).

Der Umstand, dass bei Ausschluss besonderer Vorkehrungen Stickoxyd als Gas der Konzentrationskonstanz (Atmosphärendruck) automatisch zuzustreben vermag[2]), gibt der Stöchiometrie (I) einen gewissen Vorrang vor (II), wie denn auch (I) als normale Oxydationsgleichung für Salpetersäure gilt. Da auch wir die Untersuchung der Kinetik so durchführten, dass der Stickoxyddruck jeweils während des Reaktionsverlaufs konstant gehalten wurde, so muss es auch in unserem Falle die Reaktion (I) sein, der sich, wenn überhaupt, das System unter selbsttätiger Angleichung der Geschwindigkeiten ψ und φ nähert; wir betrachten daher auch nur die erste der beiden obigen Stationaritätsbedingungen, und zwar etwa rücksichtlich der beiden Extreme $(\varphi)_0 \gg -(\psi)_0$ (bei — in analytischem Sinne — nicht allzu kleiner HNO_2-Konzentration) und $(\varphi)_0 \ll -(\psi)_0$ (bei — in analytischem Sinne — nicht allzu kleinem Abstand vom Gleichgewicht $(\psi)_{Gl} = 0$)).

Der erstere Extremfall realisiert das Eintreten des vielfach vorliegenden quasistationären Zustands der Art, dass eine relativ langsame, zu einer (labilen) Zwischenverbindung führende Reaktion von einer schnellen, diese Zwischenverbindung weitgehend aufbrauchenden gefolgt ist[3]); dann lässt sich der gesamte Reaktionsverlauf darstellen durch Approximation für den quasistationären Zustand

$$\psi + \varphi \doteq 0,$$

[1]) Der tatsächliche Reaktionsverlauf kann streng genommen nur Momentan-Stöchiometrien aufweisen, die gebunden sind an die Zeitpunkte, zu denen sei es $\psi + \varphi = 0$, sei es $\frac{2}{3}\psi + \varphi = 0$. Im ersteren Falle ist es die HNO_2-Konzentration, die ein Extrem durchschreitet, im zweiten Falle der NO-Bestand, indem daselbst Stickoxydentwicklung in -absorption, oder umgekehrt Stickoxydabsorption in -entwicklung umschlägt. [2]) Vgl. aber E. Abel und H. Schmid, loc. cit., I. und II. Mitteilung. [3]) „van 't Hoffscher Zwischenstoff" nach der Nomenklatur A. Skrabals (Monatsh. Ch. **51**, 93. 1929).

woraus in Zusammenhang mit den obigen Geschwindigkeitsgleichungen

$$\frac{d(NO)}{dt} \doteq -\frac{2}{3}\frac{d(R)}{dt} \doteq \frac{1}{3}(\varphi)_{[HNO_2]=[HNO_2]_s} = \frac{1}{3}(\varphi)_s$$

folgt; für $(\varphi)_s$ wird unter Vernachlässigung des ersten Terms von ψ sehr nahe

$$(\varphi)_s \doteq \overline{k_2}[HNO_2][H^{\cdot}][NO_3']$$

gesetzt werden können. Die Vorlage von Salpetrigsäure wird sich unter diesen Umständen nur auf geringfügige Beträge (Spuren) zu beschränken brauchen; dann herrscht im ganzen Reaktionsumfange praktisch Stöchiometrie, indem die zeitlichen Änderungen der Konzentration des Zwischenstoffs gegenüber den zeitlichen Änderungen der Konzentrationen der Bruttoreaktionspartner verschwinden. Der positiv autokatalytische Charakter der Oxydation durch Salpetersäure tritt praktisch nicht in Erscheinung. Wird irgendwie reichlichere Salpetrigsäure vorgelegt, so folgen einander zwei — natürlich nur praktisch unterschiedliche — Phasen, zunächst wesentlich (β) unter Einstellung in den quasistationären Zustand, dann wesentlich (I).

Im anderen Extremfall [$(\varphi)_0 \ll -(\psi)_0$, vgl. oben] nähert sich das System dem Typus eines „vorgelagerten Gleichgewichts“[1]) mit jenen Merkmalen, die der „Mittellage“ dieses Gleichgewichts anhaften. Bei Vorlage von nur Spuren von HNO_2 zeigt der Verlauf ausgesprochen positiv autokatalytischen Charakter. Für angemessenen Oxydationsfortgang ist relativ reichliche Gegenwart von HNO_2 unerlässlich; dann folgen, wenn anders diese Partner nicht gleichzeitig durch Setzen in ihr Gleichgewicht „geschützt“ werden, praktisch einander die beiden Phasen der (relativ schnellen) Annäherung an dieses Gleichgewicht (richtiger an den quasistationären Zustand) und der eigentlichen Oxydationsreaktion. Aber selbst bei von vornherein bewerkstelligter Vorlagerung des Gleichgewichts, bzw. Schaffung des quasistationären Zustands ist Stöchiometrie von (I) bei umfänglicherem Reaktionsausmasse auch praktisch nicht zu gewärtigen, da die zeitlichen Änderungen des Konzentrationsniveaus der Zwischenverbindung HNO_2 im quasistationären Zustand dank der „Mittellage“ erhebliche sein werden und daher relativ zu den bezüglichen Änderungen, denen die Konzentrationen der Bruttoreaktionspartner unterliegen, sehr wohl in Betracht kommen werden. Und selbst bei Beschränkung auf ein

[1]) Nach Skrabal (loc. cit.) ist dann HNO_2 ein „Arrheniusscher Zwischenstoff“.

relativ so geringes Reaktionsausmass, dass dieser letztere Effekt praktisch in Wegfall kommt, die Versuchslage also so gewählt ist, dass die Konzentrationen der Reaktionspartner als konstant angesehen werden können, wird in Fällen, wie es der vorliegende ist, wo Konzentrationsveränderungen in Volumänderungen des Gasraumes zum Ausdruck kommen, bei Vorlagerung des Gleichgewichts der Abstand Δ zwischen der Gleichgewichts($[HNO_2]_{Gl}$)- und Stationaritäts($[HNO_2]_s$)-konzentration, auch wenn er geringfügig ist, sichtlich in Erscheinung zu treten vermögen; vollzieht sich doch die Überbrückung dieses Abstands so, dass mit Zusatz von R die Oxydationsreaktion mit der Stöchiometrie (β) einsetzt, und weiter im Sinne der Angleichung der Geschwindigkeiten der beiden einander folgenden Reaktionen (α) und (β), also unter Annäherung an die Stöchiometrie (I) verläuft. Man erkennt, dass die Lageverschiebung, die das vorgelegte Gleichgewicht durch die sich anschliessende Folgereaktion erfahren muss, sich durch merkliche Abweichungen von stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Reaktionsprodukten RO und NO wird äussern können[1]).

Aber auch kinetisch wird sich diese Annäherung des Gleichgewichts an den nachbarlichen (quasi)stationären Zustand unter Umständen auswirken, nämlich dann, wenn das Zeitmass dieser Annäherung gegenüber dem Zeitmass der Reaktion eben noch merklich ist. Ein solcher Fall liess sich am vorliegenden Beispiel gerade noch verifizieren; die Kinetik, die dann ersichtlicherweise für RO und NO eine verschiedene ist, und die im allgemeinen Falle eine recht umständliche Integration von simultanen Differentialgleichungen bedingt, wird bei hinreichender Nachbarschaft des Gleichgewichts unter den oben gemachten Voraussetzungen eine sehr einfache.

An RO bzw. R verfolgt, gilt, natürlich unbeschadet dieser Sachlage, sehr angenähert

$$\frac{d(RO)}{dt} = -\frac{d(R)}{dt} = \frac{1}{2}(\varphi)_{[HNO_2]_{Gl}},$$

wo

$$[HNO_2]_{Gl} = \sqrt[3]{\frac{k_2}{k_1}[H^+]_0[NO_3^-]_0 p_{NO}^2}.$$

[1]) Dazu kommt, dass schon allein aus naheliegenden experimentellen Gründen mit einer exakten Vorlagerung des Gleichgewichts nicht gerechnet werden kann, wobei freilich der Abstand $[HNO_2]_0 - [HNO_2]_{Gl} = \delta_{Gl}^0$ den Abstand Δ bald vergrössern, bald verkleinern wird.

Für die Verfolgung an NO setzen wir zweckmässig

$$[HNO_2] = [HNO_2]_{Gl} + \delta_{Gl} = [HNO_2]_s + \delta_s,$$

wo

$$\delta_s = \Delta + \delta_{Gl},$$

und entwickeln ψ und φ an der Stelle $[HNO_2]_{Gl} + \delta_{Gl}$ durch Reihenentwicklung nach Potenzen von δ_{Gl} unter Abbrechen bei der ersten Potenz; dann wird in wohl leicht verständlicher Bezeichnung

$$(\psi)_{Gl+\delta_{Gl}} \doteq (\psi')_{Gl}\,\delta_{Gl} = (\psi')_{Gl}\,(\delta_s - \Delta)$$

$$(\varphi)_{Gl+\delta_{Gl}} \doteq (\varphi)_{Gl} + (\varphi')_{Gl}\,(\delta_s - \Delta),$$

wenn $(\psi')_{Gl}$ bzw. $(\varphi')_{Gl}$ der partielle Differentialquotient nach $[HNO_2]$ von ψ bzw. φ an der Stelle $[HNO_2]_{Gl}$ ist, mithin

$$(\psi')_{Gl} = \frac{4\,\bar{k}_1\,[HNO_2]^3_{Gl}}{p^2_{NO}} - \bar{k}_2[H^+]_{Gl}[NO'_3]_{Gl} = 3\,\bar{k}_2[H^+]_{Gl}[NO'_3]_{Gl}.$$

Unter Einsetzung des Wertes für Δ, wie er aus der Stationaritätsbedingung folgt:

$$\Delta \doteq \frac{(\varphi)_{Gl}}{(\psi')_{Gl} + (\varphi')_{Gl}},$$

erhält man hiernach für die simultanen Differentialgleichungen:

$$-\frac{d(HNO_2)}{dt} = -\frac{d\delta_s}{dt} \doteq ((\psi')_{Gl} + (\varphi')_{Gl})\,\delta_s$$

$$\frac{d(NO)}{dt} \doteq \left(\frac{2}{3}(\psi')_{Gl} + (\varphi')_{Gl}\right)\delta_s + \frac{1}{3}\frac{(\psi')_{Gl}\,(\varphi)_{Gl}}{(\psi')_{Gl} + (\varphi')_{Gl}}.$$

Die erstere Gleichung gibt, zwischen den Zeiten 0 und t integriert,

$$\delta_s \doteq \delta^0_s e^{-((\psi')_{Gl} + (\varphi')_{Gl})\,t},$$

wo δ^0_s der anfängliche Abstand von der stationären Lage ist, und demzufolge gibt Integration der zweiten Gleichung:

$$(NO) \doteq \frac{\frac{2}{3}(\psi')_{Gl} + (\varphi')_{Gl}}{(\psi')_{Gl} + (\varphi')_{Gl}}\,\delta^0_s\,(1 - e^{-((\psi')_{Gl} + (\varphi')_{Gl})\,t}) + \frac{1}{3}\frac{(\psi')_{Gl}\,(\varphi)_{Gl}}{(\psi')_{Gl} + (\varphi')_{Gl}}\,t.$$

Ist, wie in unserem Falle, nicht nur φ gegen ψ, sondern auch φ' gegen ψ' vernachlässigbar klein, so wird

$$(NO) \doteq \frac{2}{3}\,\delta^0_s\,(1 - e^{-3\,\bar{k}_2\,[H^+]_{Gl}[NO'_3]_{Gl}\,t}) + \frac{1}{3}\,(\varphi)_{Gl}\,t.$$

δ^0_s ergibt sich aus der gemessenen Anfangsgeschwindigkeit $v_0\left(= \left(\frac{d\,(NO)}{dt}\right)_{t=0}\right)$ der NO-Entwicklung, bzw. aus dem Grenzwert des Überschusses von (NO) über die Stöchiometrie nach (I) (Θ_{NO_∞}):

$$\delta_s^0 \doteq \frac{v_0 - \frac{(\varphi)_{Gl}}{3}}{\frac{2}{3}(\psi')_{Gl}} = \frac{v_0 - \frac{(\varphi)_{Gl}}{3}}{2\bar{k}_2[H^+]_{Gl}[NO_3']_{Gl}} \doteq \frac{3}{2}\Theta_{NO_\infty};$$

die Verschiebung Δ aus der Gleichgewichtslage (α) durch die Folgereaktion (β) wird sehr angenähert:

$$\Delta \doteq \frac{(\varphi)_{Gl}}{3\bar{k}_2[H^+]_{Gl}[NO_3']_{Gl}}.$$

B. Ermittlung von φ für $R = H_3AsO_3$.

Die Oxydation erfolgt nach der Bruttogleichung

$$3\,H_3AsO_3 + 2\,HNO_3 = 3\,H_3AsO_4 + 2\,NO + H_2O, \qquad (I)$$

und zwar in Verfolg der hier entwickelten Kinetik offenbar über die Bruttozwischenreaktion:

$$H_3AsO_3 + 2\,HNO_2 = H_3AsO_4 + 2\,NO + H_2O, \qquad (\beta)$$

deren Kinetik φ somit allein in Frage kommt.

a) Versuchsanordnung und Versuchsgang.

Die apparaturlichen Behelfe zur Ermittlung der Kinetik dieser letzteren Reaktion mussten naheliegenderweise ähnlich denjenigen sein, wie sie von zweien von uns bei der Untersuchung der „Kinetik der salpetrigen Säure" zur Anwendung kamen: Reaktionsverlauf unter NO-Atmosphäre bei Schaffung und Erhaltung eines wohldefinierten NO-Druckes, insbesondere unter Hintanhaltung jedweder NO-Übersättigung im Reaktionssystem. Hierzu hatten Massnahmen zu treten, die eine Reaktionsverfolgung — natürlich gleichfalls unter Ausschluss von Luft — an Arsen erlaubten; denn waren auch Vorkehrungen für die Verfolgung an NO vorzusehen, so konnte eine solche schon allein aus den oben dargelegten Gründen [NO als Reaktionspartner von (I) und (β)], aber auch aus anderen Ursachen (ausserordentliche Langsamkeit der Reaktion) schon von vornherein nicht eben als besonders zuverlässig erscheinen, während an Hand der Oxydation der arsenigen Säure die in Rede stehende Zwischenreaktion offenbar sehr viel reiner herauszuschälen sein musste.

Demnach ergab sich nachfolgende Apparatur: Als Reaktionsgefäss (Fig. 1) diente ein etwa 2 Liter fassender röhrenförmiger Behälter, der, umfasst von einer entsprechend geformten Messinghülse, in horizontaler Lage mittels eines in den Thermostaten versenkbaren

Schlittens in heftige horizontale Schüttelbewegung (Tourenzahl 170 bis 200 pro Minute) versetzt werden konnte; das Gefäss stand einerseits durch den Hahn h_4 mittels eines kurzen paraffinierten Paraschlauchs mit zwei für NO-Ablesung dienenden Gasbüretten, die mit gesättigter Kochsalzlösung bzw. Quecksilber beschickt waren, in Verbindung, andererseits durch den Hahn h_1 unmittelbar mit zwei kalibrierten Aufnahmebüretten für die der Analyse jeweils zuzuführenden Anteile der Reaktionsflüssigkeit. Die Anordnung musste natürlich so getroffen sein, dass die Büretten unter dem im Schüttelapparat herrschenden NO-Druck beschickt werden konnten; zu diesem Behufe

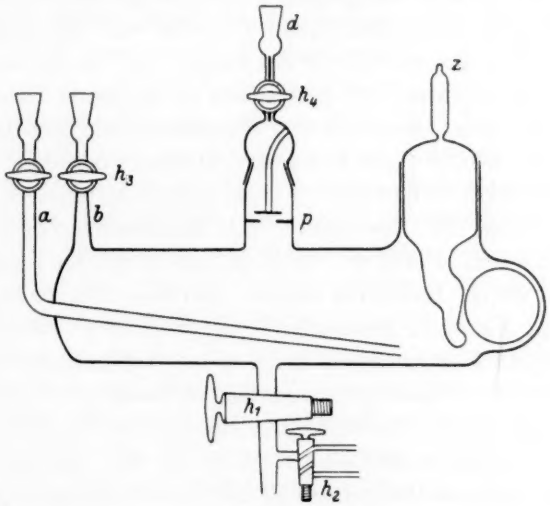


Fig. 1.

konnte ihr Gasinhalt (NO) mit der Atmosphäre des Reaktionsraums mittels des Hahnes h_3 in Verbindung gesetzt werden; zur Temperaturangleichung passierte das zurückströmende Gas eine im Thermostaten befindliche, zwischengeschaltete Glasspirale; Hahn h_2 diente zur Durchspülung nach jedesmaliger Entnahme. Zu- und Ableitung des Stickoxyds bei Verdrängung des zunächst eingefüllten Stickstoffs besorgten die Rohre a und b. Die hinter der drehbaren Vorrichtung z angebrachte Kugel (etwa 65 cm^3), die, aus der Sperrung befreit, dank der Schüttelung sofort zerbrach und ihren Inhalt entleerte, diente zur Aufnahme jener Komponente (im allgemeinen HNO_3, bei einigen Vorversuchen H_2SO_4), die die Reaktion auslösen sollte. p ist ein Prell-

teller zur Verhinderung des Eintritts von Flüssigkeitströpfchen in das Gasentbindungsrohr.

Stickoxyd wurde nach THIELE[1]) aus salzsaurem Ferrosulfat und Natriumnitrit entwickelt; seine Reinigung, sowie die des (Bomben-) Stickstoffs erfolgte in bekannter Weise[2]).

Die den bezüglichen Reaktionszeiten zugeordneten Entnahmen gelangten sofort unter Luftabschluss in mit N_2 gefüllte Analysenkolben, wo zunächst Reaktionsstoppung mit Hilfe konzentrierter Harnstofflösung, die die Salpetrigsäure momentan zersetzt, oder von Lauge (vgl. weiter unten) erfolgte, worauf durch einen Strom besonders gereinigten Stickstoffs die geringen Mengen gelösten Stickoxyds zur Vertreibung gelangten, eine Operation, die, wie sich zeigte, mit besonderer Sorgfalt ausgeführt werden musste, um bei der nachfolgenden jodometrischen Titration der Arsensäure in salzsaurer Lösung[3]) Fehler zu vermeiden; dass Gegenwart von Harnstoff diese Bestimmung nicht beeinträchtigt, wurde durch besondere Versuche erwiesen. Bei Gegenwart zu reichlicher Salpetersäure (vgl. unten) empfahl sich zwischenzeitliche Fällung der Arsensäure mit Magnesiamixtur[4]) und nachfolgende Titration. Dort, wo zur Kontrolle auch der restliche Gehalt an arseniger Säure bestimmt wurde, geschah deren Titration, nach Stoppung mit Alkali, in bekannter Weise in bicarbonathaltiger Lösung mit Jod; Nitrit stört nicht[5]); da aber bei der Langsamkeit der Reaktion stets nur ein geringer Bruchteil der arsenigen Säure zur Oxydation gelangt, ist die Verfolgung an Hand ihres Oxydationsprodukts natürlich wesentlich zuverlässiger. Die mit den Entnahmen unvermeidlich verbundenen Störungen in der NO-Aufsammlung bedingten, dass die Genauigkeit der Gasablesungen mit fortschreitender Reaktionszeit abnahm, so dass diese späterhin besser ganz unterblieben[6]). Das anfängliche Reaktionsvolumen betrug 500 cm^3, die einzelnen Entnahmen 40 bzw. 30 cm^3.

Die Schaffung der HNO_2-Konzentration erfolgte durch Umsetzung von $NaNO_2$ mit Salpetersäure. Alle Reagenzien waren Merckscher Herkunft „pro analysi"; die Salpetersäure wurde vor dem Gebrauch in einer aus Jenaer Glas bestehenden Apparatur unter Vermeidung

[1]) THIELE, Lieb. Ann. **253**, 246. 1889. [2]) Vgl. z. B. L. MOSER, Die Reindarstellung von Gasen. F. Enke, Stuttgart 1920. [3]) Vgl. L. ROSENTHALER, Z. anal. Ch. **45**, 596. 1906. Siehe auch P. FLEURY, J. Pharm. Chem. [7] **21**, 385. 1920. [4]) Vgl. z. B. J. F. VIRGILI, Z. anal. Ch. **44**, 494. 1905. [5]) Vgl. A. KLEMENC, Z. anal. Ch. **61**, 448. 1922. [6]) Vgl. im übrigen S. 76.

gefetteter Schliffe im Vakuum im Wasserbad bei etwa 35° C zweimal destilliert; als Lösungswasser wurde gleichfalls aus Jenaer Gefässen doppelt destilliertes Wasser verwendet. Versuchstemperatur 25·00 $\pm 0{\cdot}03°$ C. Die ganze Apparatur wurde auf Ausschluss von Luft, Reinheit der Gase, Angemessenheit der Schüttelgeschwindigkeit usw. an Hand der Zersetzung von Salpetrigsäure in Salpetersäure und Stickoxyd geprüft, die nach unseren seinerzeitigen Ergebnissen gegen derartige Einflüsse besonders empfindlich ist.

b) Versuche.

Vorversuche ergaben, dass die Geschwindigkeit der Oxydation von arseniger Säure durch salpetrige Säure gegenüber der Reaktion (α) eine sehr kleine ist, so dass es z. B. nicht gelingt, arsenige Säure durch salpetrige Säure so geringer Konzentrationen (etwa 0·01 norm.), wie sie nach den Untersuchungen von E. Abel und H. Schmid[1]) noch praktisch beständig sind, zu oxydieren. Dies bedeutet, dass die Oxydation von H_3AsO_3 durch HNO_3 sich jenem Typus nähert, der sich nach den obigen Darlegungen nur durch Vorlagerung des Gleichgewichts von (α) hinreichend rein isolieren lässt; anders, als auf dem Wege eines derartigen „Schutzes" der salpetrigen Säure lässt sich die in Rede stehende Kinetik wohl überhaupt nicht ermitteln.

Demgemäss wurde das Reaktionsgefäss stets auch mit so viel HNO_3, bzw. mit so viel $H^{\cdot}$- und NO_3'-Ionen beschickt, als dem angewandten HNO_2-Gehalt bei dem vorhandenen NO-Druck im Gleichgewicht entsprach. Die (klassische) „Gleichgewichts"-Konstante K von (α) wurde auf Grund der Befunde von E. Abel und H. Schmid[2]) nach der vielfach bestätigten Beziehung ermittelt

$$\overline{K} = \frac{\overline{k_1}}{k_2} = \frac{46 + 11j}{1{\cdot}6 f^2_{HNO_3}} \quad (25°),$$

wo j die ionale Konzentration bedeutet und für f_{HNO_3} jener Aktivitätskoeffizient eingesetzt wurde, der nach E. Abel, O. Redlich und B. v. Lengyel[3]) der HNO_3-Konzentration $\frac{j}{2}$ zukommt. Für die nachfolgenden Versuche gibt Tabelle 1 eine Zusammenstellung der Aus-

[1]) E. Abel und H. Schmid, loc. cit. [2]) E. Abel und H. Schmid, loc. cit., Mitteilung VI. [3]) E. Abel, O. Redlich und B. v. Lengyel, Z. physikal. Ch. **132**, 188. 1928. Die in der dortigen Tabelle 3, S. 204, angeführten molaren Gehalte m wurden auf Literkonzentrationen umgerechnet.

gangskonzentrationen unter gleichzeitiger Anführung der Daten, wie sie der Berechnung von $[HNO_2]_{Gl}$ zugrunde gelegt wurden:

$$[HNO_2]_{Gl} = \sqrt[3]{\frac{[H^{\cdot}]_0 [NO_3']_0 p_{NO}^2}{K}}.$$

Tabelle 1.

Vers. Nr.	$[H^{\cdot}]_0$[1]	$[NO_3']_0$[1]	$[HNO_2]_0$[2]	$[H_3AsO_3]$[3]	p_{NO}[4] Atm.	j	f_{HNO_3}	$\overline{k_1}$	$\overline{k_2}$	$\overline{K}$	$[HNO_2]_{Gl}$
1	0·20	0·30	0·100	0·10	0·966	0·60	0·732	52·6	0·86	60·8	0·0975
12,13	0·87	0·97	0·100	0·10	0·302	1·94	0·706	67·4	0·80	84·0	0·0972
2	0·793	1·00	0·207	0·02	0·957	2·00	0·707	68·0	0·80	85·0	0·204
3	0·793	1·00	0·207	0·06	0·966	2·00	0·707	68·0	0·80	85·0	0·205
4	0·793	1·00	0·207	0·10	0·963	2·00	0·707	68·0	0·80	85·0	0·205
5	0·793	1·00	0·207	0·125	0·950	2·00	0·707	68·0	0·80	85·0	0·203
10,11	1·993	2·20	0·207	0·10	0·462	4·40	0·791	94·5	1·01	93·5	0·215
6	2·58	3·00	0·420	0·01	0·960	6·00	0·879	112·6	1·25	89·5	0·430
7	2·58	3·00	0·420	0·02	0·962	6·00	0·879	112·0	1·25	89·5	0·431
8	2·58	3·00	0·420	0·05	0·960	6·00	0·879	112·0	1·25	89·5	0·430
9	2·58	3·00	0·420	0·10	0·960	6·00	0·879	112·0	1·25	89·5	0·430

Ein Vergleich zwischen dieser und der „eingewogenen" HNO_2-Konzentration $[HNO_2]_0$ zeigt, dass praktisch in der Tat Gleichgewicht vorgelegt war[5]). Dass durch diesen Sachverhalt, sowie nach anderer Seite hin durch die relativ geringe Wasserlöslichkeit von arseniger Säure der Abänderung der Konzentrationen der massgeblichen Reaktionspartner gewisse, nicht allzu weite Grenzen gezogen waren, ist unmittelbar ersichtlich, doch gestatteten die experimentellen Massnahmen alle Variationen, die der angestrebte Einblick in die Reaktionskinetik nötig oder wünschenswert machte.

Tabelle 2 und 3 geben zwei Versuche ausführlich wieder. Kolumnen 2 und 3 enthalten die den Zeiten der Kolumne 1 zugeordneten Millimole an entwickeltem Stickoxyd und entstandener Arsensäure, wobei jene Gehalte, die geklammert sind, interpoliert, bzw. auf Grund

[1]) HNO_3 wurde als vollständig dissoziiert vorausgesetzt. [2]) Bei dem Überschuss an $[H^{\cdot}]$ praktisch undissoziiert. [3]) Die arsenige Säure kann als praktisch undissoziiert angesehen werden (Dissoziationskonstante von der Grössenordnung 10^{-10}). [4]) Unter Berücksichtigung der den Wasserdampfdruck der Lösung betreffenden Korrektur. [5]) Eine weitergehende Übereinstimmung zwischen beiden Werten wäre nicht nur in Anbetracht der Unvermeidlichkeit kleiner experimenteller Unebenheiten überflüssig, sondern auch mit Rücksicht auf die Fehlergrenzen in den numerischen Beträgen von $\overline{K}$ — ganz insbesondere bei hohen Konzentrationen — gegenstandslos (vgl. auch S. 74).

Tabelle 2. Versuch Nr. 3.

1	2	3	4	5
		10^3.		
t in Minuten	(NO)	$[H_3AsO_4]$	Θ_{NO}	$\bar{x}$
5	0·413	(0·075)	0·36	
10	0·517	(0·15)	0·41	
20	0·620	(0·30)	0·42	
40	0·848	(0·60)	0·44	
80	1·303	(1·20)	(0·50)	
111	—	1·853	—	0·284
140	1·755	(2·10)	0·36	
170	—	2·768	—	0·275
200	2·544	(3·15)	0·44	
240	2·785	—	—	
262	(2·970)[1]	3·918	0·36	0·258
300	3·305	(4·40)	0·34	
330	—	4·78	—	0·253
487	—	6·00	—	0·237
			Mittel: 0·40	0·261

$= 10^3 \cdot \Theta_{NO_\infty}$

Tabelle 3. Versuch Nr. 1.

1	2	3	4	5	6
		10^3.			
t in Minuten	(NO)	$[H_3AsO_4]$	Θ_{NO}	$\bar{x}$	$(NO)_{ber.}$
3	0·42	(0·0171)	0·410		(0·41)
13	0·861	(0·0741)	0·812		0·82
23	0·963	(0·1311)	0·876		0·94
38	1·050	(0·2175)	0·905		1·01
63	1·085	(0·360)	0·846		
93	1·127	(0·528)			
176		0·914		0·0565	
229		1·567		0·0650	
451		2·635		0·0569	
595		3·262		0·0545	
				Mittel: 0·0582	

$10^3 \cdot \Theta_{NO_\infty} = 0{\cdot}87$

der schliesslich erhaltenen Kinetik berechnet sind; Kolumne 4 gibt die über die Stöchiometrie von (I) $[(NO) = \frac{2}{3}(H_3AsO_3)]$ hinausgehenden Beträge Θ_{NO} an (NO) an. Kolumne 5 enthält

$$\bar{x} = \frac{1}{t} \ln \frac{[H_3AsO_3]_0}{[H_3AsO_3]_0 - [H_3AsO_4]},$$

[1] Interpoliert.

also den monomolaren Geschwindigkeitskoeffizienten in bezug auf arsenige Säure, deren Variation unter den Versuchsverhältnissen, die die Salpetrigsäure „gepuffert" erscheinen lassen, praktisch allein in Betracht kommt; $\bar{\varkappa}$ erweist sich — was freilich zunächst nicht viel bedeutet — hinreichend konstant, zumal in Anbetracht der Schwierigkeit, die bei der Langsamkeit des Reaktionsfortschritts die Bestimmung der kleinen As_2O_5-Gehalte mit sich bringt. Θ_{NO} (Kolumne 4) gibt ein Mass für den Abstand (δ_s) von der stationären Lage; freilich ist hier dessen Hauptteil (vgl. Tabelle 4) auf Kosten des Umstandes zu setzen, dass eben die Gleichgewichtslage nicht ganz exakt getroffen war[1]), doch erkennt man aus dem Betrag von Δ (Tabelle 4), dass auch bei scharfer Vorlagerung des Gleichgewichts Δ am NO-Ausmass zum Ausdruck zu kommen vermag, unbeschadet des Umstands, dass in den vorliegenden Fällen $(\varphi)_{Gl}$ nicht einmal $^1/_{10\,000}$ von $(\psi')_{Gl}$ beträgt.

Bei Versuch Nr. 1 (Tabelle 3) lässt sich, dem relativ niedrigen Betrag von $(\psi')_{Gl}$ entsprechend, die Annäherung an den stationären Zustand zeitlich verfolgen; die diesbezüglich nach S. 75 berechneten, dem anfänglichen Reaktionsstadium zugeordneten Ausmasse an NO $[(NO)_{ber}]$ finden sich in Kolumne 6; die Übereinstimmung ist so gut, als nur erwartet werden kann.

Tabelle 4.

Versuchs Nr.	$10^3 \cdot \Theta_{NO\infty}$	$(\psi)_{Gl}$	$10^3 \cdot$					$t_{10\%}$[4])
			$(\varphi)_{Gl}$[2])	Δ	δ_s^0	δ_{Gl}^0	v_0[3])	
3 (Tab. 2)	0·40	1·90	0·030	0·0156	0·60	0·58	0·76	1·2
1 (Tab. 3)	0·87	0·155	0·0114	0·074	1·30	1·23	0·135	15·5

Die übrigen Versuche seien nicht ausführlich wiedergegeben; die Zusammenstellung sämtlicher Ergebnisse bringt Tabelle 5. Man erkennt, dass die Reaktion (β) zwischen salpetriger und arseniger Säure in der Tat monomolar in bezug auf letztere verläuft, und dass sie ausserdem bimolar ist in bezug auf salpetrige Säure und vom NO-Druck — und auch von der $H^{\cdot}$-Ionen- und NO_3'-Ionen-Konzentration (vgl. Tabelle 1) — unabhängig ist. Somit lautet die Geschwindigkeitsgleichung:

[1]) Vgl. S. 80, Anm. 5. [2]) $\varphi = 2\dfrac{d(H_3AsO_4)}{dt}$. [3]) $v_0 = \dfrac{2}{3}\delta_s^0(\psi')_{Gl} + \dfrac{(\varphi)_{Gl}}{3}$ Mole/Min.; siehe S. 75. [4]) Zeitdauer, innerhalb welcher der stationäre Zustand bis auf 10%, berechnet vom ursprünglichen Abstand, erreicht ist (siehe S. 75).

$$-\frac{d(H_3AsO_3)}{dt} = \frac{d(H_3AsO_4)}{dt} = \varkappa [H_3AsO_3][HNO_2]^2$$

$$\varkappa = 5{\cdot}75 \cdot 10^{-3} \quad (25^0);$$

[Konzentrationen in Molen (Grammformelgewichten) pro Liter, Zeit in Minuten]. Hierbei wurde arsenige Säure im Verhältnis 1:12, Salpetrigsäure 1:4, p_{NO} 1:3, $[H^{\cdot}]$ 1:13, $[NO_3']$ 1:10 variiert.

Tabelle 5. Zusammenstellung der Ergebnisse.

Versuch Nr.	$[HNO_2]$	$[H_3AsO_3]$	p_{NO} [1]	$10^3 \cdot$		
				$\bar{z}$	$\bar{z}_M$	$\varkappa \left(= \frac{\bar{z}_M \cdot 10^3}{[HNO_2]^2}\right)$
1	0·100	0·10	1	0·0582		
12			0·30	0·0592	0·578	5·78
13			0·30	0·0560		
2		0·02	1	0·250		
3		0·06	1	0·261		
4	0·207	0·10	1	0·251	0·248	5·80
5		0·125	1	0·240		
10		0·10	0·46	0·251		
11		0·10	0·46	0·235		
6		0·01	1	1·033		
7		0·02	1	1·032		
8	0·420	0·05	1	0·975	1·00	5·68
9		0·10	1	0·974		
						Mittel 5·75

Was den Reaktionsmechanismus anbetrifft, so wäre mit der Ordnung in bezug auf HNO_2 und H_3AsO_3 als zeitbestimmend primäre Oxydation sowohl durch N_2O_3 als durch NO_2:

$$2\,HNO_2 = N_2O_3 + H_2O = NO_2 + NO + H_2O$$

verträglich. Die Unabhängigkeit aber vom NO-Druck in dem untersuchten Bereich schaltet die zweite Möglichkeit aus, so dass wohl kein anderer als der folgende Mechanismus in Frage kommt:

$$2\,HNO_2 = N_2O_3 + H_2O \quad (\text{„unendlich schnell“})$$
$$N_2O_3 + H_3AsO_3 = H_3AsO_4 + 2\,NO \quad (\text{zeitbestimmend})$$
$$2\,HNO_2 + H_3AsO_3 = H_3AsO_4 + 2\,NO + H_2O.$$

Ein — die Fehlergrenzen übersteigender — Einfluss der ionalen Konzentration (vgl. Tabelle 1) ist nicht bemerkbar, im Einklang mit der Brönstedschen Theorie, da es sich hier praktisch um eine Umsetzung zwischen Nichtelektrolyten handelt. Ob der Mechanismus der

[1]) In runden Zahlen; vgl. Tabelle 1.

Oxydation durch salpetrige Säure auch in anderen Fällen ein analoger ist, also über Stickstofftrioxyd führt, ist Gegenstand von Untersuchungen, die im hiesigen Institute im Gang sind.

Gemäss den Festsetzungen im Abschnitt A ist demnach:

$$\varphi = 2\varkappa[H_3AsO_3][HNO_2]^2 = 11{\cdot}5 \cdot 10^{-3}[H_3AsO_3][HNO_2]^2 \quad (25°).$$

C. Kinetik der Oxydation (I) der arsenigen Säure durch Salpetersäure.

Im Zusammenhalt mit den Abschnitten A und B bestimmt sich die Kinetik der Reaktion (I) durch die simultanen Differentialgleichungen (ionaler Gehalt j):

$$\frac{d(HNO_2)}{dt} = -\left\{(46+11j)\frac{[HNO_2]^3}{p_{NO}^2} - 1{\cdot}6 f_{HNO_3}^2[H^{\cdot}][NO_3'] + 11{\cdot}5 \cdot 10^{-3}[H_3AsO_3][HNO_2]\right\}[HNO_2]^{1})$$

$$\frac{d(NO)}{dt} = \left\{(30{\cdot}7+7{\cdot}3j)\frac{[HNO_2]^3}{p_{NO}^2} - 1{\cdot}07 f_{HNO_3}^2[H^{\cdot}][NO_3'] + 11{\cdot}5 \cdot 10^{-3}[H_3AsO_3][HNO_2]\right\}[HNO_2], \qquad (25°)$$

wobei sich die Molzahlveränderungen $\bar{\Delta}$ von H_3AsO_3, $H^{\cdot}$ und NO_3' aus den Molzahlveränderungen von HNO_2 und NO ergeben zu:

$$\bar{\Delta}(H_3AsO_3) = -\frac{1}{2}(2\,\bar{\Delta}(HNO_2) + 3\,\bar{\Delta}(NO));$$

$$\bar{\Delta}(H^{\cdot}) = \bar{\Delta}(NO_3') = -(\bar{\Delta}(HNO_2) + \bar{\Delta}(NO)).$$

Die auf diese Weise als Funktionen der Zeit t ermittelten $[HNO_2]$, $[H_3AsO_3]$, $[H^{\cdot}]$, $[NO_3']$ und p_{NO} geben eingesetzt in die Differentialgleichungen:

$$-\frac{d(HNO_3)}{dt} = \left\{0{\cdot}53 f_{HNO_3}^2[H^{\cdot}][NO_3'] - (15{\cdot}3+3{\cdot}7j)\frac{[HNO_2]^3}{p_{NO}^2}\right\}[HNO_2]$$

$$-\frac{d(H_3AsO_3)}{dt} = 5{\cdot}75 \cdot 10^{-3}[H_3AsO_3][HNO_2]^2$$

die Kinetik der Oxydation von arseniger Säure durch Salpetersäure.

Zur praktischen Isolierung von (I) ist es, wie die Versuche bestätigen, im allgemeinen hinreichend, (α) ins Gleichgewicht zu setzen, da der Abstand Δ zwischen Gleichgewichts- und Stationaritätslage[2]):

$$\Delta = \frac{11{\cdot}5 \cdot 10^{-3}}{4{\cdot}8 f_{HNO_3}^2}\frac{[H_3AsO_3]_{Gl}[HNO_2]_{Gl}^2}{[H^{\cdot}]_{Gl}[NO_3']_{Gl}} = \frac{11{\cdot}5 \cdot 10^{-3}}{138+33j}\frac{[H_3AsO_3]_{Gl}p_{NO,Gl}^2}{[HNO_2]_{Gl}}$$

[1]) Bezüglich f_{HNO_3} siehe S. 79. [2]) Dass ein solcher bei der funktionellen Gestalt von φ stets existiert, ist an Hand der Gleichung $\psi + \varphi = 0$ unmittelbar zu ersehen.

im allgemeinen nur geringfügig sein wird (unter geeigneten Verhältnissen etwa von der Grössenordnung 10^{-2} Millimole pro Liter); dann gilt:

$$-\frac{d(H_3AsO_3)}{dt} \doteq \varkappa' [H_3AsO_3][H^+]_{Gl}^{2/3}[NO_3^-]_{Gl}^{2/3} p_{NO,Gl}^{4/3},$$

wo

$$\varkappa' = \varkappa \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{2/3} = 5{\cdot}75 \cdot 10^{-3} \frac{1{\cdot}6^{2/3}}{(46+11j)^{2/3}} f_{HNO_3}^{4/3} = 7{\cdot}85 \cdot 10^{-3} \left(\frac{f_{HNO_3}^2}{46+11j}\right)^{2/3}$$

und, soweit der Aufbrauch von HNO_2 gegenüber den Gehaltsänderungen der Bruttoreaktionspartner vernachlässigt werden kann:

$$-\frac{d(H_3AsO_3)}{dt} \doteq -\frac{3}{2}\frac{d(HNO_3)}{dt} \doteq \frac{3}{2}\frac{d(NO)}{dt}.$$

Der Eigenartigkeit halber sei angemerkt, dass solcherart die Oxydationsgeschwindigkeit mit dem Druck des Reaktionsprodukts NO (und zwar stärker als proportional) ansteigt, wobei Druckvariation hier freilich mit Veränderung (gleicher Grössenordnung) in der pseudostationären Konzentration an Salpetrigsäure, also mit Veränderung der Substratzusammensetzung Hand in Hand zu gehen hat.

Im Grunde genommen sind es übrigens nicht Folge-, sondern Parallelreaktionen, die zu der Bruttoreaktion (I) der Oxydation durch Salpetersäure führen. Denn da die Bildung von Salpetrigsäure aus Salpetersäure und Stickoxyd selbst wieder von Salpetrigsäure ausgeht, so kommt Oxydation durch Salpetersäure durch zwei gleichzeitige Umsetzungen der Salpetrigsäure zustande, und zwar einerseits durch jene mit Salpetersäure im Sinne der Bildung von Stickstofftetroxyd, andererseits im vorliegenden Falle (und wohl auch in anderen Fällen) durch Selbstzersetzung im Sinne der Bildung von Stickstofftrioxyd; es sind also die nachfolgenden Einzelreaktionen

$$HNO_2 + HNO_3 \rightarrow N_2O_4 + H_2O$$
$$N_2O_4 + 2NO + 2H_2O \rightarrow 4HNO_2 \text{ („unendlich schnell“)}$$

dazu parallel

$$2HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O \text{ („unendlich schnell“)}$$
$$N_2O_3 + H_3AsO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + 2NO,$$

die die Oxydation durch Salpetersäure im Sinne der Bruttoreaktion (I) bewerkstelligen, sofern sie in entsprechendem Tempo, d. h. bei solchen Konzentrationen vor sich gehen, dass die auf die beiden Parallelwege sich verteilenden, jeweils selbst wieder aus zwei Folgereaktionen hervorgehenden Reaktionsausmasse sich wie 2:3 verhalten.

Zusammenfassung.

1. In Verfolg der von E. Abel und H. Schmid ermittelten Kinetik der Salpetrigsäure wird die Kinetik der Oxydation durch Salpetersäure an Hand des Zusammenhalts der erstgenannten Kinetik mit der der Oxydation durch salpetrige Säure behandelt.

2. Die typischen Grenzfälle werden diskutiert.

3. Für den Fall der Oxydation der arsenigen Säure durch Salpetersäure

$$3\,H_3AsO_3 + 2\,HNO_3 = 3\,H_3AsO_4 + 2\,NO + H_2O$$

lautet die Kinetik der massgeblichen Zwischenreaktion, das ist ihrer Oxydation durch Salpetrigsäure

$$-\frac{d(H_3AsO_3)}{dt} = \varkappa [H_3AsO_3][HNO_2]^2$$

$$\varkappa = 5{\cdot}75 \cdot 10^{-3} \quad (25^0)$$

[Konzentrationen in Molen (Grammformelgewichten) pro Liter, Zeit in Minuten].

4. Der Mechanismus dieser Oxydation führt über Stickstofftrioxyd (N_2O_3) als unmittelbares Oxydans.

5. Die Arsenigsäure—Salpetersäurereaktion ist praktisch nur bei Vorlagerung des Salpetersäure—Salpetrigsäuregleichgewichts isolierbar.

6. Die letzterenfalls in Betracht kommenden Verhältnisse werden stöchiometrisch und kinetisch diskutiert.

7. Für $R = H_3AsO_3$, bzw. sofern und soweit das hier aufgezeigte Beispiel der Oxydationsweise von salpetriger Säure eine Verallgemeinerung zulässt, kommt Oxydation durch Salpetersäure über nachstehenden Mechanismus zustande, der durch das Zusammenwirken zweier, von Salpetrigsäure ausgehender Parallelwege gekennzeichnet ist:
einerseits:

$$HNO_2 + HNO_3 \rightarrow N_2O_4 + H_2O;\ N_2O_4 + 2NO + H_2O \rightarrow 4HNO_2,$$

andererseits:

$$HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O;\ N_2O_3 + R \rightarrow RO + 2NO.$$

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikal. Chemie.

Die Anwendung der Phasenregel auf das Seifensieden.

Das System Natriumpalmitat—Wasser—Natriumchlorid.

Von

James W. McBain, Lawrence H. Lazarus und Albert V. Pitter.

(Aus dem Englischen übersetzt.)

(Mit 17 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 8. 29.)

Eine zusammenfassende Darstellung zahlreicher früherer und neuer Untersuchungen des einen von uns (McBain) über die Phasengleichgewichte der Systeme Natriumpalmitat—Wasser, Natriumpalmitat—Wasser—Natriumchlorid, Kaliumoleat—Kaliumlaurat, Kaliumoleat—Kaliumlaurat—Kaliumchlorid. Es werden folgende Phasen gefunden: Leimniederschlag, Unterlauge, Mittelseife, Kernseife, Kern. Ihr Verlauf über das Temperaturgebiet wird in Diagrammen gezeigt. Die gefundenen Gleichgewichte sind für alle Seifen typisch.

In der ersten Abhandlung dieser Reihe[1]) wurde gezeigt, dass für alle kolloiden Lösungen in wahrem reversiblem Gleichgewicht die Phasenregel in ihrer gewöhnlichen Form anwendbar ist[2]). In der Tat ist die Phasenregel sogar auf die komplizierten Gemische, die die Handelsseifen darstellen, anwendbar, wenn man das Gemisch als eine einzige Komponente in Rechnung setzt, und dies deshalb, weil nur eine sehr geringe Entmischung erfolgt, wenn Seifen in flüssigen und kristallin-flüssigen Phasen ausgesalzen werden. Dies gilt nicht unbedingt für das Aussalzen gemischter Seifen als Kernseife, weil dann eine Entmischung eintritt.

In einem Seifensystem kann man folgende Phasen unterscheiden: Dampf, Eis, gewöhnliche isotrope Seifenlösung, eine flüssig-kristalline Phase, genannt „geschliffene Kernseife", eine flüssig-kristalline Phase, die von McBain und Langdon aufgefunden und „Mittelseife" benannt

---

[1]) J. W. McBain und A. J. Burnett, J. chem. Soc. London **121**, 1320. 1922. J. W. McBain und G. M. Langdon, J. chem. Soc. London **127**, 852. 1925. J. W. McBain und W. J. Elford, J. chem. Soc. London **1926**, 421. J. W. McBain und M. C. Field, J. physic. Chem. **30**, 1545. 1926. J. W. McBain und A. V. Pitter, J. chem. Soc. London **1926**, 893. J. W. McBain und E. Walls, Fourth Colloid Report, British Association for Advancement of Science, p. 244. 1922. J. W. McBain, Chapter V in Jerome Alexanders Colloid Chemistry 1926. J. W. McBain und F. Kellogg, J. Gen. Physiol. **12**, Nr. 1, S. 1. 1928. [2]) Vgl. J. W. McBain, Koll. Z. **40**, 1. 1926. J. W. McBain, Coll. Symp. Mon. **4**, 7. 1926.

wurde, einen kristallinen und geronnenen Kern verschiedenen Hydratationsgrades und wasserfreien kristallinen, geronnenen Kern. Alle diese Phasen treten in jedem System Seife—Wasser auf.

Bei der Zufügung eines Elektrolyten mit dem gleichen Kation wird keine neue Phase erzeugt, es sei denn, der Elektrolyt fällt selber aus, wenn er in hinreichendem Überschuss hinzugefügt wird. In dem Dreikomponentensystem ändert sich jedoch die Zusammensetzung jeder Phase. Die verschiedenen Teile oder Gebiete der gewöhnlichen isotropen Seifenlösung mit Elektrolytgehalt haben von den Seifensiedern charakteristische Namen erhalten, wie „Leimniederschlag" und „Unterlauge", aber diese stellen alle nur Konzentrationsgebiete einer einzigen Phase dar. Die Phasendiagramme für all die Seifen und verschiedenen Elektrolyte sind von demselben Typus und nur graduell verschieden. Ebenso sind die Gelatine-[1]) und Pferdeserumglobulindiagramme[2]) denen der Seife ähnlich.

Alle diese Systeme wurden hier in zugeschmolzenen Röhren unter dem Druck ihres eigenen Dampfes (vermehrt um den der geringen Luftmenge in dem Röhrchen) untersucht. Die zum Studium dieser Systeme ausgearbeitete Versuchstechnik ist in den oben zitierten Abhandlungen ausführlich beschrieben. Die vorliegende Arbeit gibt einen Gesamtüberblick über die Zwei- und Dreikomponentensysteme, enthaltend reines Natriumpalmitat, Wasser und Natriumchlorid. Beigefügt sind einige Zahlen für Gemische von Kaliumoleat und Kaliumlaurat, die nicht eingehender untersucht wurden, weil es sich ergab, dass ihre Eigenschaften aus vorhandenen Daten vorausgesagt werden können.

Bei hinreichend hoher Temperatur sind Wasser und jede wasserfreie Seife in jedem Verhältnis unter Bildung einer einzigen homogenen, isotropen, flüssigen Phase mischbar. Es ist von theoretischem Interesse und von praktischer Bedeutung, dass wir gefunden haben, dass beim Abkühlen Übersättigung oder Unterkühlung im Hinblick auf die Bildung von flüssigen Kristallen niemals eintrat. Es ist gut bekannt, dass dieselbe Erscheinung bei gewöhnlichen Flüssigkeiten eng verknüpft ist mit den Annahmen der kinetischen Theorie[3]).

Diese Beobachtung führt zu einem Wege, die Grenzen der Gebiete der isotropen Phase durch Messung der Temperatur T_i zu be-

[1]) J. W. McBain und F. Kellogg, loc. cit. [2]) J. W. McBain und E. Jameson, noch nicht veröffentlicht. [3]) F. W. Küster und A. Thiel, Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie. Heidelberg 1913.

stimmen, unterhalb der jede Flüssigkeit bekannter Zusammensetzung nicht mehr isotrop bleibt. Dieser Punkt ist gewöhnlich dem unbewaffneten Auge durch das plötzliche Auftreten einer Trübung, durch Bildung von Tröpfchen oder bei weniger viscosen Systemen durch Trennung in zwei Schichten erkennbar. Diese Beobachtung kann in gleicher Weise in kleinen, zugeschmolzenen, flachen Kölbchen unter dem Mikroskop geschehen, unter Benutzung einer GUTMANN-Heizvorrichtung und für den Fall von anisotropen Flüssigkeiten unter Anwendung von gekreuzten Nicols.

Umgekehrt haben wir bei der Bestimmung der Temperatur T_c, bei der ein System bekannter Zusammensetzung beim Anheizen eine homogene Flüssigkeit wird, und die letzten diskreten Kernfasern gerade verschwinden, beobachtet, dass ein Überhitzen bezüglich des Schmelzens oder Inlösunggehens eines Kristalles nicht eintritt. Derselbe Punkt an der Grenze einer flüssigen oder kristallin-flüssigen Phase muss erhalten werden im Falle von T_i beim Abkühlen und im Falle von T_c beim langsamen Erwärmen unter angemessener Rührung.

Alle diese Beobachtungen waren beliebig reproduzierbar. Das Natriumpalmitat wurde für diese Untersuchungen für uns von Kahlbaum aus reiner Palmitinsäure hergestellt. Zwei Sorten wurden geliefert. Sie enthielten 0·0068 bzw. 0·0081 äquivalenten Alkaliüberschuss pro Mol und 3·2 bzw. 2·65% Wasser. Dieser Wassergehalt wurde bei Herstellung der einzelnen Systeme berücksichtigt. Das Natriumchlorid war Präparat Kahlbaum „zur Analyse". Jedes zu untersuchende System wurde durch Einwiegen in ein dickwandiges Pyrexglas von ungefähr 22 cm Länge und 14 mm Durchmesser hergestellt, das am Boden geschlossen und oben spitz ausgezogen war. Seife, Natriumchlorid und Wasser wurden in dem Röhrchen eingewogen, dieses wurde dann ausgezogen und oben zugeschmolzen. Es wurde dafür Sorge getragen, dass die ausgezogenen Teile dick genug waren, dem hohen inneren Druck zu widerstehen, da einige der Röhrchen bis auf 300° und 370° C erhitzt wurden. Der erste Schritt der Untersuchung war in jedem Falle die Erwärmung des Systems bis zur Erzeugung einer einzigen homogenen Flüssigkeit von niederer Viscosität, so dass kein Zweifel an der vollständigen Vermischung der Komponenten bestand. In einigen Fällen wurden die Röhrchen evakuiert und in anderen Fällen vor dem Zuschmelzen mit Stickstoff ausgespült.

Ein Pyrexbecher mit 3 Litern Glycerin wurde für die Temperaturen über 180° C als Bad benutzt. Er wurde elektrisch durch einen Heizkörper mit Chromnickeldraht geheizt, das Glycerin wurde dauernd gut durchgerührt. Für höhere Temperaturen wurde ein elektrischer Ofen gebaut, bei dem Chromnickeldrähte um einen Asbestkern gewickelt waren, der durch Wasserglas versteift wurde und die Drähte in ihrer Lage hielt. In dem Asbest waren Fenster ausgespart und unter dem Draht mit dünnen Glimmerscheiben versehen, die gestatteten, ein in dem Ofen befindliches Röhrchen gegen eine hinter dem Ofen befindliche Lichtquelle zu beobachten. Die Windungen des Heizgrades kreuzten die Fenster, um eine gleichmässige Heizung zu gewährleisten. Der Ofen war oben und unten verschlossen und mit einem Thermometer oder Thermoelement versehen. Das Röhrchen war in einem Drahtgestell befestigt, so dass es während der Beobachtung im Ofen mit der Hand geschüttelt werden konnte.

Beim Abkühlen auf die Trübungstemperatur T_i wurden die Glühfäden der elektrischen Lichtquelle unsichtbar. Da aber sowohl die „geschliffene Kernseife" und die „Mittelseife" halb durchlässig und gelblich, etwa so wie Vaseline, ist, wird das Auftreten des Kerns unmissverständlich durch dichte, weisse, opake Fasern gekennzeichnet. Langsames Anheizen ergibt die Temperatur, bei der die letzten Fasern verschwinden, T_c. Bei der mikroskopischen Methode, die dieselben Ergebnisse wie die eben beschriebenen ergab, zeigten die gekreuzten Nicols das erste Auftreten einer doppelbrechenden, anisotropen Flüssigkeit aus einem isotropen System an, oder zeigten das erste Erscheinen eines isotropen Tröpfchens in der anisotropen Flüssigkeit oder dem anisotropen flüssigen Kristall; im ersteren Falle war die Anwendung eines Gipsblättchens von Rot erster Ordnung vorteilhaft.

Die Untersuchungen von Pitter wurden 1926 an der Bristoluniversität, England, abgeschlossen. Die Versuche von Lazarus von 1929, der dasselbe Natriumpalmitat verwandte, stimmen mit jenen auf 2° überein. In jedem Falle wurden von dem National Physical Laboratory und dem Bureau of Standards geeichte Gewichtssätze und Thermometer verwandt.

Das Zweikomponentensystem Natriumpalmitat—Wasser.

Alle stabilen Systeme von Natriumpalmitat und Wasser zwischen 0° und 300° C ausgehend von reinem Wasser bis zu wasserfreiem Natriumpalmitat sind in Fig. 1 dargestellt. Die Ordinate zeigt Grade,

die linke Seite des Diagramms stellt reines Natriumpalmitat dar, die rechte reines Wasser. Die Abszisse zeigt „Gewichtskonzentration" von Natriumpalmitat und Wasser, d. h. sie gibt $\frac{N_w}{N_w+1}$ an, wobei N_w die Zahl der Grammäquivalente Natriumpalmitat auf 1 kg Wasser bedeutet. Um das Diagramm für die Benutzung brauchbarer zu machen, sind einige Werte in Normalität von N_w und in Prozenten Natriumpalmitat (Gramme Natriumpalmitat auf 100 g Seife + Wasser) angegeben.

Fig. 1 zeigt den Typus aller bisher untersuchten Seifen. Man sieht daraus, dass alle Gemische von Natriumpalmitat und Wasser ein einziges isotropes Flüssigkeitsgebiet bei hinreichend hoher Temperatur darstellen. Andererseits kristallisieren sie bei Zimmertemperatur alle unter Bildung von Kernfasern aus, wenn der Seifengehalt = 63·18 % ($NaC_{16}H_{31}O_2 \cdot 9\,H_2O$) wird oder übersteigt; oder wenn der Wassergehalt höher ist, entsteht ein wasserreicherer Kernniederschlag, der stark verdünnte Alkaliseifenlösung eingeschlossen enthält[1]). Die gesättigte Lösung ist ungefähr 0·008 N_w bei 25°, 0·018 N_w bei 30°, 0·50 N_w bei 66°, 1·00 N_w bei 69° und 2·00 N_w bei 75°. Die Kurve *ABCD* wurde durch Bestimmung von T_i in der oben beschriebenen Art erhalten. Die erste Probe von Natriumpalmitat gab ähnliche Werte, ausgenommen in der Nachbarschaft des Punktes *C*, einschliesslich *B*, die etwa 7° unterhalb der im Diagramm eingezeichneten Werte waren. Die Kurve *EFGHIK* wurde durch Bestimmung von T_c erhalten, unter Anwendung der theoretischen Überlegung, dass T_c innerhalb eines heterogenen Gebiets konstant sein müsse, dagegen mit wachsender Seifenkonzentration in einem homogenen Gebiet ansteigen müsse. Dies war von grossem Nutzen bei der Bestimmung der Punkte *F*, *G* und *H*, die im Grenzgebiet von plastischen flüssigen Kristallen, von sogenannter geschliffener Kernseife oder von Mittelseife liegen. Die Kurve *CG* ist gestrichelt gezeichnet, weil nur die Punkte *C* und *G* genau bestimmt wurden. Die Zahlenwerte sind zusammen mit allen anderen am Schluss dieser Mitteilung angegeben. Der Punkt *B* ist invariant, da in dem Zweikomponentensystem die folgenden vier Phasen in ihm koexistieren: Wasserdampf, isotrope Lösung, Mittelseife und geschliffene Kernseife. In dem Diagramm sind die heterogenen Gebiete durch parallele stärkere Linien gekenn-

[1]) M. E. Laing und J. W. McBain, J. chem. Soc. London **117**, 1506. 1920. H. B. Bennett, J. chem. Soc. London **125**, 1971. 1924.

zeichnet, die notwendig horizontal sind. Die Phasen im Gleichgewicht befinden sich naturgemäss auf gleicher Temperatur.

VORLÄNDER[1]) zeigte, dass beim Erhitzen einer wasserfreien Seife der erste Schmelzpunkt dem flüssigen Kristall, der zweite der isotropen Flüssigkeit angehört. Er gibt ohne nähere Erklärung zwei

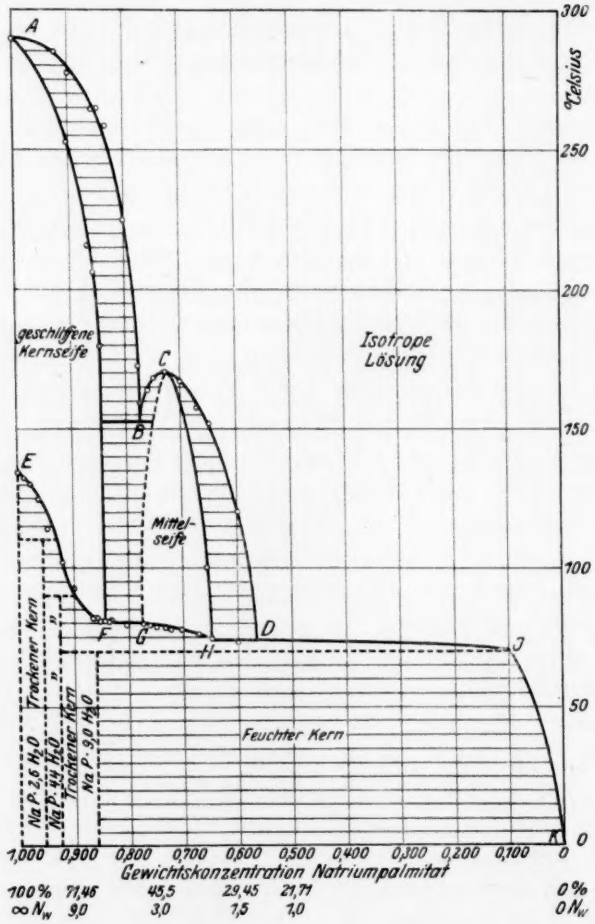


Fig. 1[2]). System Wasser—Natriumpalmitat.

[1]) D. VORLÄNDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3120. 1910. [2]) Die linke Begrenzung *EF* des Kernseifengebiets sollte durch den experimentell bestimmten Punkt 114° gehen; dies wurde für die Figuren für die Dreikomponentengleichgewichte bei Temperaturen zwischen 116° und 121° berücksichtigt.

Reihen einander widersprechender Schmelzpunkte an. Für Punkt *E* gibt er 220° und 215° an und für Punkt *A* 265° und 316°. Diese Punkte sind schwer zu erreichen, was teilweise dem Dunkelwerden der Lösung infolge Oxydation und Zersetzung zugeschrieben werden muss. Wir haben diese Punkte bei 134° bzw. 290° wiedergefunden, und unsere Werte werden durch die Form der Phasengrenzkurven *AB*, *AF* und *EF* bestätigt. Es ist wahr, dass beim ersten Erhitzen eines Röhrchens mit wasserfreiem Natriumpalmitatpulver das erste Schmelzen beträchtlich höher als bei 134° eintritt, aber dies muss man wahrscheinlich dem Luftgehalt des Pulvers zuschreiben, wie man bei wiederholtem Aufschmelzen sehen kann.

Keine Bestätigung wurde erhalten für die Möglichkeit der Existenz eines isotropen Feldes zwischen geschliffener Kernseife und Mittelseife unter 150°[1]), trotzdem es mit der mikroskopischen Methode gesucht wurde. Die gelegentliche Aufhellung eines Röhrchens in diesem Gebiete scheint einer Orientierung der flüssigen Kristalle zuzuschreiben zu sein.

Die Zusammensetzung des verschieden hydratisierten Kerns, wie sie in Fig. 1 eingezeichnet ist, wurde unseren früheren Arbeiten[2]) über diesen Gegenstand entnommen, zusammen mit noch unveröffentlichten Arbeiten von L. S. Staddon, H. I. Bull und Y. Kawakami und ist nicht so genau durchgearbeitet. Die Übergangstemperatur, oberhalb derer die drei Hydrate aufhören zu existieren, ist zu 70° bzw. 90° und 110° angenommen. Es ist interessant, dass eine gute echte Toilettenseife ungefähr 15% Wasser enthält, was der Zusammensetzung des letzten Kerns entspricht, $NaP \cdot 2{\cdot}6\, H_2O$, der als einziger zwischen 90° und 110° stabil ist.

Ein Beispiel mag ausgeführt werden, um die Bedeutung von Fig. 1 noch besser zu erläutern. Wählen wir z. B. ein System mit dem Gesamtseifengehalt von $9{\cdot}0\, N_w$ (71·46%, Gewichtskonzentration = 0·900). Dieses bildet oberhalb 278° eine homogene isotrope Flüssigkeit. Beim Abkühlen bildet es ein heterogenes Gemisch von geschliffener Kernseife und isotroper Lösung, in einem Verhältnis, das umgekehrt proportional ist dem Abstand der vertikalen Linien,

[1]) Vgl. McBain und Field, loc. cit. [2]) J. W. McBain und C. S. Salmon, J. chem. Soc. London **119**, 1374. 1921. J. W. McBain und H. E. Martin, J. chem. Soc. London **119**, 1369. 1921. J. W. McBain und M. Taylor, J. chem. Soc. London **115**, 1300. 1919. M. E. Laing, J. chem. Soc. London **119**, 1669. 1921. H. B. Bennett, loc. cit.

die die Totalzusammensetzung AF bzw. AB darstellen. Unterhalb 250° bis 92° ist die Flüssigkeit wieder homogen in Form der kristallinisch-flüssigen geschliffenen Kernseife und unterhalb 92° werden Hydrogele von der Zusammensetzung $NaP.4H_2O$ von der Kernseife gebildet. Bei 80° ist die Kernseife verschwunden und wird ersetzt durch abnehmende Anteile von Mittelseife, die bei 75° restlos verschwunden ist; übrig bleibt der Kern im Gleichgewicht mit immer geringer werdenden Beträgen von isotroper Lösung, bis bei einer Temperatur unterhalb 70° das System ein Gemisch von trocknen Fasern mit einem Hydratwassergehalt von 4·4 bzw. 9·0 Mol darstellt.

Das Dreikomponentensystem Natriumpalmitat–Natriumchlorid–Wasser.

Zur Darstellung der Gleichgewichte im Dreikomponentensystem ist es nötig eine ganze Reihe von Diagrammen anzuwenden, für jede Temperatur eins. In Fig. 2 sind jedoch die Phasengrenzen der isotropen Felder für die Temperaturen zwischen 90° und 290° zusammen dargestellt. Das gleichseitige Dreieck gibt die Werte in einer der Gibbsschen Art ähnlichen Weise wieder. Die Ecken der Dreiecke bezeichnen 1 Grammol Natriumpalmitat, 1 Grammol Natriumchlorid und 1 kg Wasser; die Koordinaten bezeichnen die Verhältnisse oder Gewichtskonzentrationen dieser drei Grössen, deren Summe an jedem Punkt des Diagramms gleich Eins ist. Die Zusammensetzung an jedem Punkt ist umgekehrt proportional dem Abstand von der betreffenden Ecke. Die linke Grenze ist in jedem Fall mit Fig. 1 in Übereinstimmung. Man sieht aus Fig. 2, dass mit wachsender Temperatur die gewöhnliche isotrope, homogene Seifenlösung mehr und mehr von dem ganzen Feld Besitz nimmt, bis bei 290° nur noch Wasserdampf, Natriumchloridkristalle und isotrope Flüssigkeit als Phasen möglich sind. Die verschiedenen Isothermen sind in den folgenden Figuren dargestellt.

Fig. 3 zeigt die Gleichgewichte bei 80° einer Temperatur eben unterhalb des Existenzgebietes der geschliffenen Kernseife. Jede der im Zweikomponentensystem der Fig. 1 auftretenden Phasen ist auch im Dreikomponentensystem vorhanden. Es muss hier bemerkt werden, dass die Begrenzung für den Kern, wie sie in den folgenden Diagrammen angegeben ist, vorläufig nur eine Annäherung darstellt und weiterer Untersuchung bedarf. Es wurde von McBain und Salmon[1])

[1]) J. W. McBain und C. S. Salmon, J. chem. Soc. London **119**, 1374. 1921.

gezeigt, dass der Kern etwas Natriumchlorid enthält, wie es in dem Diagramm angedeutet ist, aber dies ist sicher einer Adsorption an der riesigen Oberfläche dieser ultramikroskopischen Gebilde zuzuschreiben. Ebenso mag betont werden, dass weder geschliffene Kernseife noch Mittelseife Natriumchlorid auflösen und dass bei Temperaturen über 300° nicht der geringste Hinweis für eine Einwirkung von wasserfreiem Natriumpalmitat auf Natriumchlorid und umgekehrt vorhanden ist.

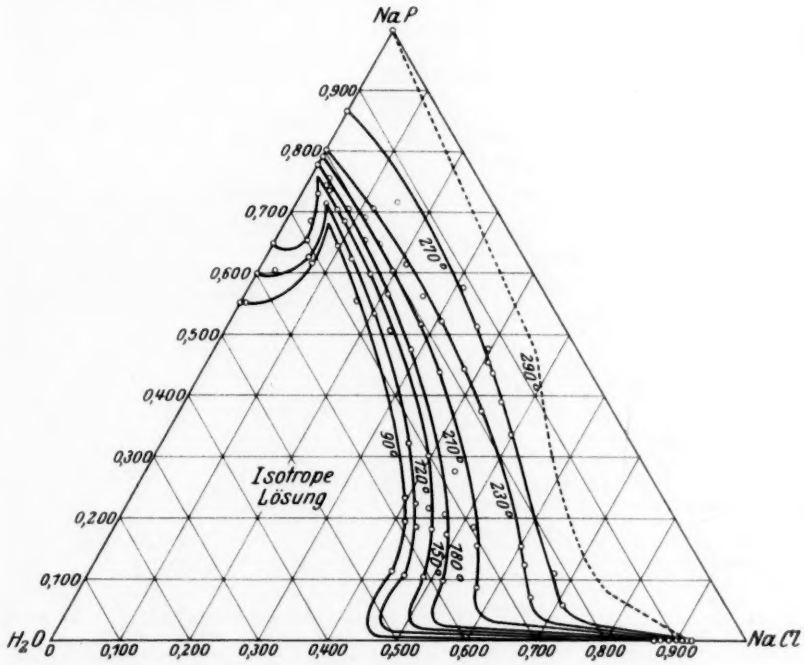


Fig. 2[1]). Grenzen des isotropen Feldes bei 90°, 120°, 150°, 180°, 210°, 230°, 270°, 290°. Zwischen 74° und 70° wird fast das gesamte isotrope Feld von feuchtem Kern besetzt.

[1]) Ein Vergleich zwischen Fig. 1 und der linken Grenze der Dreikomponentendiagramme (Fig. 2 bis 6), die natürlich mit der des Zweikomponentensystems identisch ist, zeigt, dass die Werte für die Grenzen der isotropen Lösungen von 80° bis 90° irrtümlich aus einem von einer weniger reinen Seife gewonnenen Resultat sich herleiten. Sie lauten in der Figur 0·54, 0·54, 0·54 und 0·55 für die Temperaturen 80°, 80·5°, 84° bzw. 90° an Stelle der korrekten Werte 0·573, 0·575, 0·569 und 0·573. Die Isothermen der Dreikomponentensysteme werden hierdurch nicht berührt, abgesehen von der nächsten Nachbarschaft dieser Punkte.

In Fig. 3 sind ebenfalls die ungefähren Lagen der dem Seifensieder als „Leimniederschlag" und „Unterlauge" bekannten Gebiete der isotropen Lösung eingezeichnet. Die Unterlauge enthält praktisch keine Seife und erstreckt sich bis zu dem Gebiet der gesättigten Lösung von Natriumchlorid und Wasser. Das Gleichgewicht flüssig-flüssig zwischen Leimniederschlag und Unterlauge, das von RICHERT[1]) entdeckt wurde, ist durch die Richtung der dünnen geraden Linien

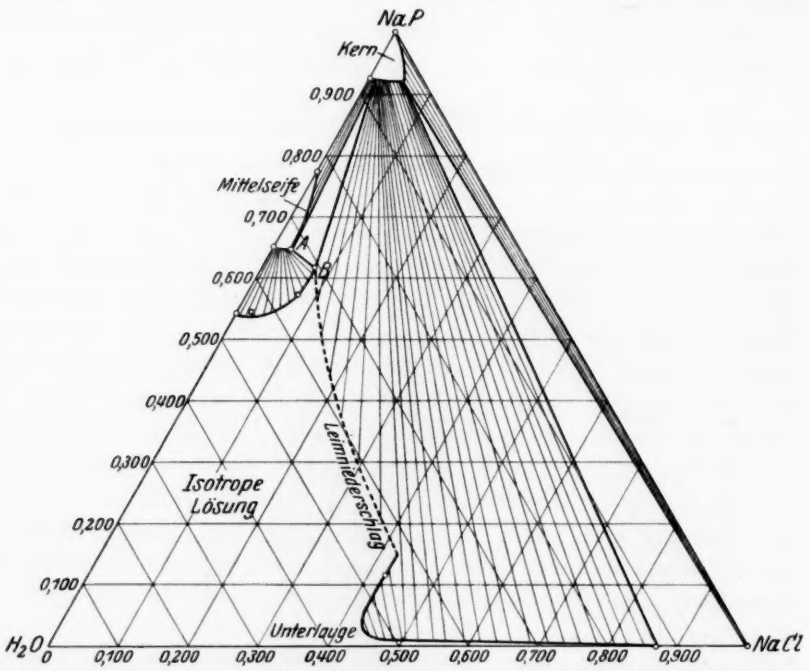


Fig. 3. Gleichgewichte bei 80° (vgl. Anm. 1, S. 96).

deutlich bezeichnet. Diese Linien sind nur gezeichnet für Systeme, die zwei Phasen in Gegenwart von Wasserdampf enthalten. Die beiden Dreiecke innerhalb des Diagramms stellen Gleichgewichte zwischen Wasserdampf und den drei Phasen an den Ecken des Dreiecks dar. All die dünnen Linien rechts von *B* stellen feuchten Kern dar, d. h. ein Geflecht von Kernfasern, die Leimniederschlag oder Unterlauge eingeschlossen enthalten.

[1]) RICHERT, Diss. Karlsruhe 1911.

Die Koordinaten an den Punkten A und B, die durch Bestimmung von T_c erhalten wurden, da sich für Gleichgewicht der beiden Phasen in Gleichgewicht mit Kern derselbe Wert von T_c ergeben muss, sind die folgenden:

	NaP			*NaCl*		
	N_w	Proz.	GK[1]	N_w	Proz.	GK[1]
A	1·97	35·29	0·645	0·082	0·31	0·027
B	2·00	35·43	0·617	0·244	0·91	0·075

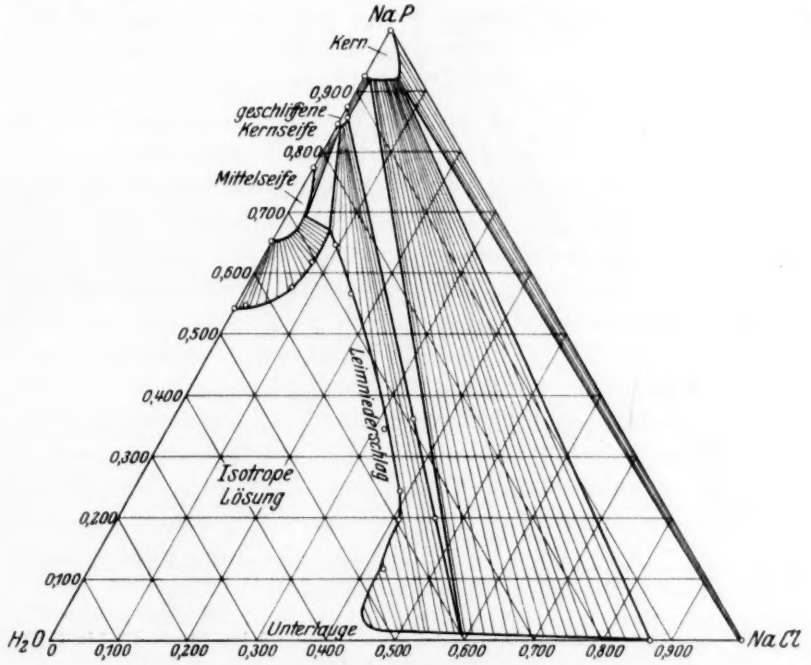


Fig. 4. Gleichgewichte bei 84° (vgl. Anm. 1, S. 95).

Bei 80·8° befindet sich das invariante System Wasserdampf—Kern—geschliffene Kernseife—Mittelseife—isotrope Lösung. Die Koordinaten können aus den Fig. 1, 3 und 4 abgelesen werden. Solch ein invariantes System erscheint in der Darstellung als vierseitiges Gebiet mit vier Phasen in den Ecken, die fünfte ist Wasserdampf. Man vergleiche das invariante System auf der rechten Seite der Fig. 9

[1]) GK wird als Abkürzung für „Gewichtskonzentration" gebraucht, wie auf S. 91 definiert.

für das System Wasserdampf—Kern—geschliffene Kernseife—isotrope Lösung (gesättigt mit Unterlauge)—Natriumchloridkristalle bei 112°.

Fig. 4 zeigt das Gleichgewicht bei 84°, wo die geschliffene Kernseife auch zuerst auftritt. Die Gleichgewichte zwischen geschliffener Kernseife und Leimniederschlag stellen das dar, was man beim Seifen-

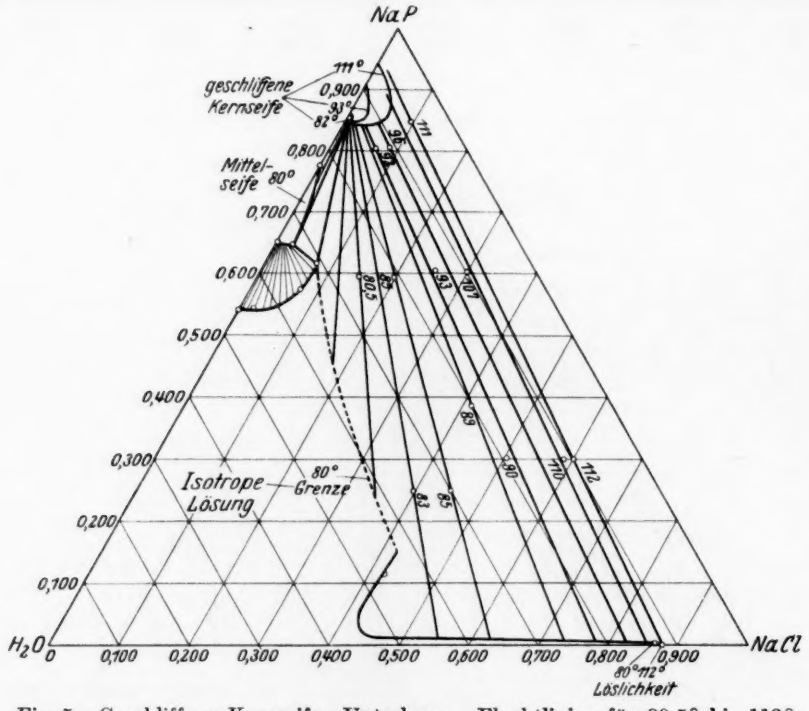


Fig. 5. Geschliffene Kernseife—Unterlauge. Fluchtlinien für 80·5° bis 112° (vgl. Anm. 1, S. 95).

sieden unter „Ausschleifung und Verflüssigung" versteht. Das Auftreten des feuchten Kerns vermischt mit Unterlauge soll jetzt als „Anreicherung durch Aussalzung" bezeichnet werden.

In allen Diagrammen zwischen 81° und 290° tritt ein Dreieck auf, das das System Wasserdampf—geschliffene Kernseife—Leimniederschlag—Unterlauge darstellt. Dieses Gebiet ist so eng, wie von McBain und Langdon[1]) gezeigt wurde, dass es bei dem Massstab

[1]) McBain und Langdon, loc. cit., Fig. 2.

der Figuren der vorliegenden Arbeit nicht gezeichnet werden kann. Es kann sein, dass dieses Dreieck bei höherer Temperatur grösser wird, aber dies ist noch nicht eingehender untersucht worden.

In Fig. 5 sind die Lagen der Verbindungslinien zwischen geschliffener Kernseife und Unterlauge eingezeichnet, an deren rechter Seite, bei den Temperaturen zwischen 80·5° und 112°, der Kern erscheint; d. h. die niedrigsten Punkte dieser Koordinaten zeigen den maximalen Betrag von Natriumchlorid an, der bei dieser Temperatur zugefügt werden kann, ohne dass Aussalzen eintritt. Am Fusse der Figur sind die Löslichkeiten von Natriumchlorid bei 80° und 112° zu sehen. Fernerhin ergibt sich an der Spitze des Diagramms, wie das Zustandsgebiet der geschliffenen Kernseife mit wachsender Temperatur sich in das Diagramm hineinbewegt, wobei die Lage der linken Ecke fast konstant bleibt, während sein Umfang bei steigendem Seifen- oder Salzgehalt und Temperaturzunahme zunimmt, solange es homogen bleibt.

In jedem Diagramm zwischen 81° und 152° gibt es ein Dreieck für das Gleichgewicht Wasserdampf—geschliffene Kernseife—Mittelseife—Leimniederschlag. Ebenso existiert zwischen 82° und 112° ein dreieckiges Gebiet für das Vierphasengleichgewicht Wasserdampf—Kern—geschliffene Kernseife—Unterlauge. Die Ecken dieser Dreiecke, die die Zusammensetzung an geschliffener Kernseife und an Unterlauge darstellen, sind deshalb Punkte auf den Löslichkeitskurven von Kern in geschliffener Kernseife bzw. Unterlauge; daher können diese Punkte durch Bestimmung von T_c der Temperatur, bei der die Kernfasern gerade verschwinden, festgelegt werden. Zusatz von Salz bewirkt „Aussalzung".

Fig. 6 zeigt die Gleichgewichte bei 90°, der Temperatur, bei der die meisten unserer übrigen Untersuchungen über Seifenlösung ausgeführt wurden[1]). Wie bei allen Diagrammen zwischen 74° und 170°

[1]) R. C. Bowden, J. chem. Soc. London **99**, 191. 1911. J. W. McBain und M. Taylor, Z. physikal. Ch. **76**, 179. 1911. E. C. V. Cornish, Z. physikal. Ch. **76**, 210. 1911. J. W. McBain, E. C. V. Cornish und R. C. Bowden, J. chem. Soc. London **101**, 2042. 1912. H. M. Bunbury und H. E. Martin, J. chem. Soc. London **105**, 417. 1914. J. W. McBain und H. E. Martin, J. chem. Soc. London **105**, 957. 1914. J. W. McBain und T. R. Bolam, J. chem. Soc. London **113**, 825. 1918. J. W. McBain und M. Taylor, J. chem. Soc. London **115**, 1300. 1919. J. W. McBain und C. S. Salmon, J. Am. chem. Soc. **42**, 426. 1920. J. W. McBain und C. S. Salmon, Pr. Roy. Soc. A **97**, 44. 1920. C. S. Salmon, J. chem. Soc. London **117**, 530. 1920. J. W. McBain und H. E. Martin, J. chem. Soc. London **119**, 1369. 1921. J. W. McBain und C. S. Salmon, J. chem. Soc. London **119**, 1374. 1921. M. E. Laing, loc.

kann Mittelseife und isotrope Lösung für eine ganze Reihe von Konzentrationen im Gleichgewicht sein. Vier Systeme der folgenden Gesamtkonzentrationen, die auf Fig. 6 durch die vier Kreuzchen bezeichnet sind, wurden bei 90° ungefähr 2 Wochen lang gehalten und schieden sich unvollkommen in zwei Schichten, von denen die eine isotrop und die andere doppelbrechend war.

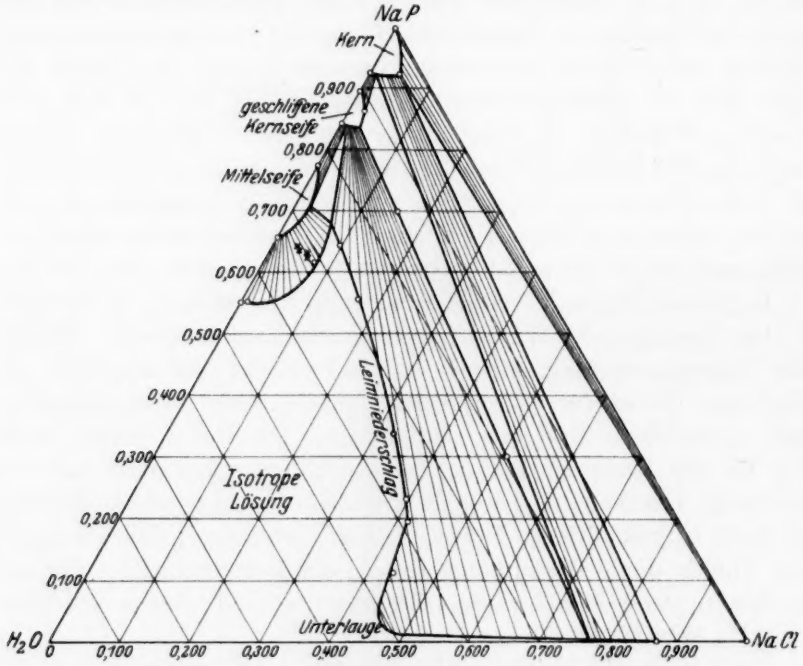


Fig. 6. Gleichgewichte bei 90° (vgl. Anm. 1, S. 95).

cit. F. C. Beedle und T. R. Bolam, J. Soc. chem. Ind. **40**, 27 T. 1921. A. M. King, J. Soc. chem. Ind. **41**, 147 T. 1922. J. W. McBain, M. Taylor und M. E. Laing, J. chem. Soc. London **121**, 621. 1922. C. S. Salmon, J. chem. Soc. London **121**, 711. 1922. O. J. Flecker und M. Taylor, J. chem. Soc. London **121**, 1101. 1922. M. H. Norris und J. W. McBain, J. chem. Soc. London **121**, 1362. 1922. M. H. Norris, D. H. Falkner und M. C. Price, J. chem. Soc. London **121**, 2161. 1922. J. W. McBain, Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée. Meeting at Cambridge, June 18, 19 and 20. 1923. J. W. McBain, J. Soc. chem. Ind. **42**, 615. 1923. J. W. McBain, Chim. Ind. **11**, 3. 1924. J. W. McBain, Am. Dyestuff Rep. **12**, 822. 1923. M. E. Laing und J. W. McBain, Koll. Z. **35**, 18. 1924. J. W. McBain, H. S. Howes und M. Thorburn, J. physical Chem. **31**, 131. 1927. J. W. McBain und R. Buckingham, J. chem. Soc. London **1927**, 2679. J. W. McBain, H. J. Willavoys und H. Heighington, J. chem. Soc. London **1927**, 2689.

NaP			*NaCl*		
N_w	Proz.	GK.	N_w	Proz.	GK.
1·99	35·49	0·642	0·111	0·42	0·036
1·99	35·47	0·639	0·126	0·47	0·040
2·00	35·54	0·633	0·161	0·60	0·051
2·00	35·50	0·626	0·193	0·72	0·060

Fig. 7 zeigt im verkleinerten Massstab den Verlauf der Änderung in den Gleichgewichten zwischen 84° und 160°, einschliesslich des Durchgangs durch das invariante System bei 112°. Das Dreieck *C*, das das System Wasserdampf—Kern—geschliffene Kernseife—Unterlauge darstellt, wandert durch das Diagramm zwischen 81° und 112°, um sich bei dieser Temperatur mit dem Dreieck *A*, das das System Wasserdampf—Kern—Leimniederschlag—Natriumchlorid darstellt, zu vereinigen. Zur Erläuterung soll wieder die Interpretation solcher Punkte des Diagramms, die mit *X* und *Y* bezeichnet sind, gegeben werden, und deren Koordinaten 0·300 bzw. 0·446 Natriumpalmitat und 0·601 bzw. 0·495 Natriumchlorid sind. Bei Zimmertemperatur sind sie feste, weisse feuchte Fasern, im Falle von *Y* ist die Unterlauge vollständig eingemischt; ebenso sind Salzkristalle am Boden sichtbar. Diese Kristalle sind noch bei 112° zu sehen, wo der Kern gerade verschwunden ist. Die fünf Phasen bei 112° sind daher vollständig sichtbar. Oberhalb 112° ist geschliffene Kernseife vorhanden und die beiden Systeme stellen zunächst die Gleichgewichte des Dreiecks *B*, Wasserdampf—geschliffene Kernseife—Unterlauge—Salz, dar, aber mit steigender Temperatur löst sich alles Salz im System *X* bei ungefähr 140°. Bei viel höheren Temperaturen, wie etwa 300°, sind beide Systeme homogene Lösungen; wie es in Fig. 2 durch die teilweise ausgeführte gestrichelte Isotherme für 290° angezeigt ist, erstrecken sich die Gleichgewichte zwischen Leimniederschlag und Unterlauge wahrscheinlich jedoch so weit, dass sie sowohl *X* als *Y* umfassen.

Das Dreieck *D*, Wasserdampf—Kern—geschliffene Kernseife—Salz existiert nur zwischen 112° und 134°, weil bei dieser Temperatur die obere Grenze des Existenzgebietes des Kerns liegt. Das Gebiet, durch welches sein linker Rand streift, wird besetzt durch Gleichgewichte zwischen Wasserdampf, geschliffener Kernseife und Salzkristallen. Dies Gebiet existiert bis zum Verschwinden der geschliffenen Kernseife bei 290°.

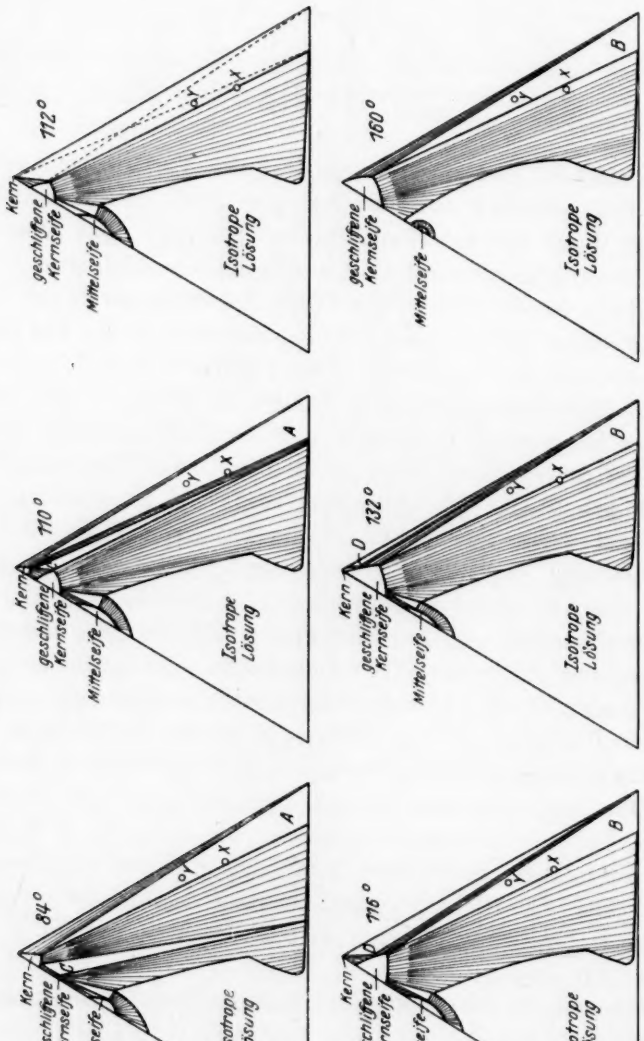


Fig. 7. Wesentliche Veränderungen in den Phasen zwischen 84° und 160°.

Die Fig. 8, 9, 10 und 11 zeigen im einzelnen die quantitativen Verhältnisse für die Temperaturen zwischen 110° und 132° und Fig. 12 zeigt mit mehr Einzelheiten die Änderung der Isothermen, die das Gebiet der Kernseife begrenzen von der Temperatur 80·8°, wo es nur ein Punkt ist, bis zur Temperatur 134°, wo es sich soweit ausgedehnt hat, dass es das Gebiet des wasserfreien Natriumpalmitates, wie es Fig. 1 zeigt, einschliesst. Die experimentell bestimmten Punkte sind in Fig. 12 eingezeichnet; vollständige Isothermen sind für 81°, 85°, 93°, 102°, 111° und 116° und partielle Isothermen für 121°, 129°, 130° und 133° eingezeichnet. Die experimentellen Punkte stellen die Temperatur T_c dar, die mit Sicherheit die obere Grenze des Gebietes der geschliffenen Kernseife festlegt. Wie sich aus der Figur ergibt, sind die unteren Grenzen bisher noch nicht genau festgelegt, aber sie können nicht sehr wesentlich von den eingezeichneten verschieden sein, da die Enden der Isothermen alle in Zweikomponentensystemen festgelegt sind. Eine mikroskopische Untersuchung der Gleichgewichte zwischen geschliffener Kernseife, Leimniederschlag und Unterlauge würde nötig sein, um diese Grenzen genau festzulegen, weil wegen der hohen Viscosität der flüssig-kristallinen geschliffenen Kernseife eine vollkommene Trennung der Seife zur Analyse bei den Kochversuchen in diesem Massstab nicht verlässlich ist. Fig. 12 dient zur Illustration, wie Isothermen aus experimentell bestimmten Punkten bei Benutzung grosser Massstäbe abgeleitet werden können. Die geraden Linien in Fig. 12 stellen die linke Seite des Dreiecks D in Fig. 7 dar; alle Systeme, die auf diesen Linien durch Punkte dargestellt sind, enthalten feste Kristalle von Natriumchlorid bei der eingezeichneten Temperatur.

Es ist interessant und wichtig für den Seifensieder, aus der schnellen Veränderung der Isothermen in Fig. 12 zwischen 100° und 81° zu sehen, wie gross die Tendenz der geschliffenen Kernseife in der Seifenpfanne ist, sich vom Natriumchlorid während des langsamen Abkühlens beim Aussalzprozess zu befreien. Die geschliffene Kernseife will übergehen in Unterlauge, die den Hauptanteil des Natriumchlorids enthält; diese Tendenz ist auch vorhanden, wenn durch Rühren des gesamten Inhalts der Seifenpfanne (einschliesslich des Leimniederschlages) eine Abscheidung des Leimniederschlages verhindert wird. Ebenso verhält es sich, dass, je niedriger die Temperatur des Aussalzens ist, um so weniger Salz in die Kernseifenphase eingeht, unter der Voraussetzung, dass Leimniederschlag nicht mechanisch zurückgehalten wird.

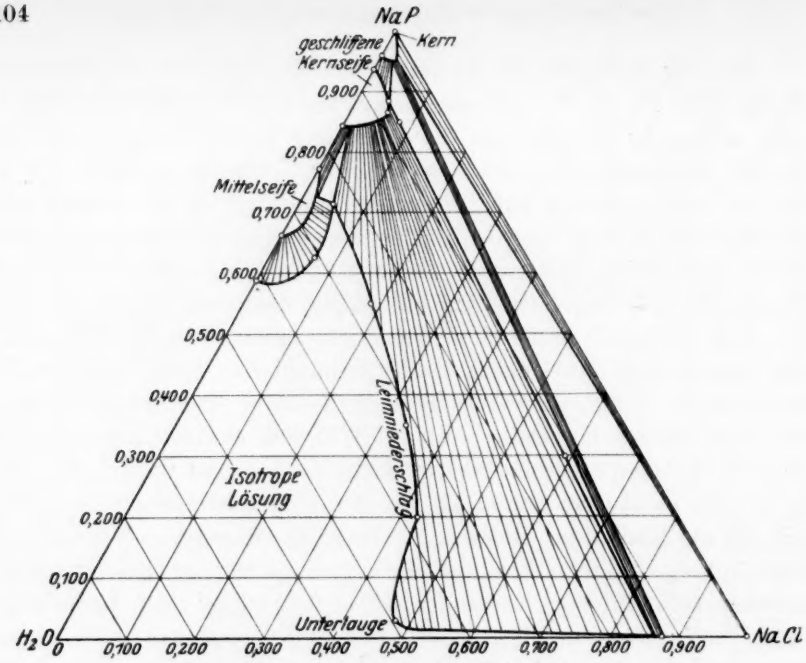


Fig. 8. Gleichgewichte bei 110°.

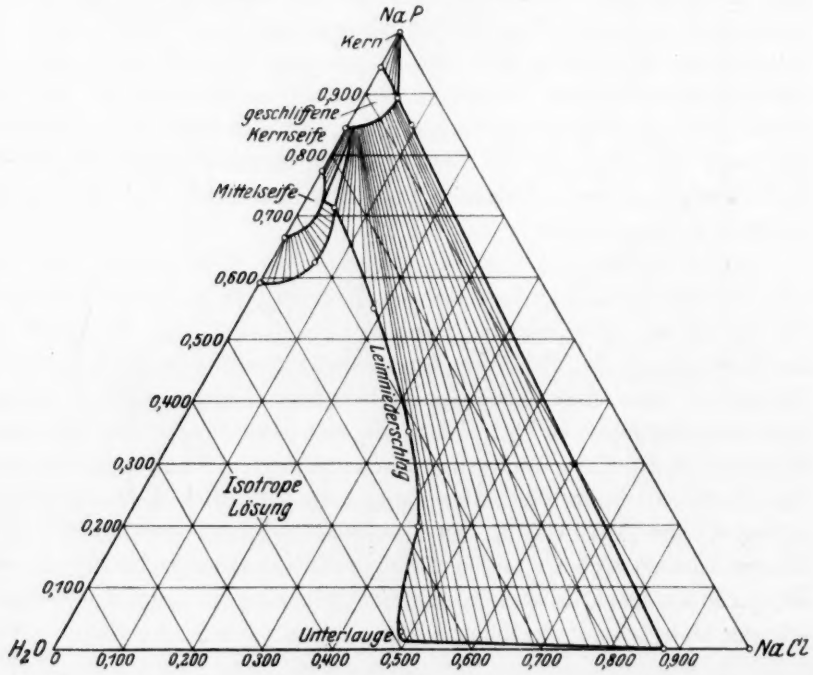


Fig. 9. Gleichgewichte bei 112°.

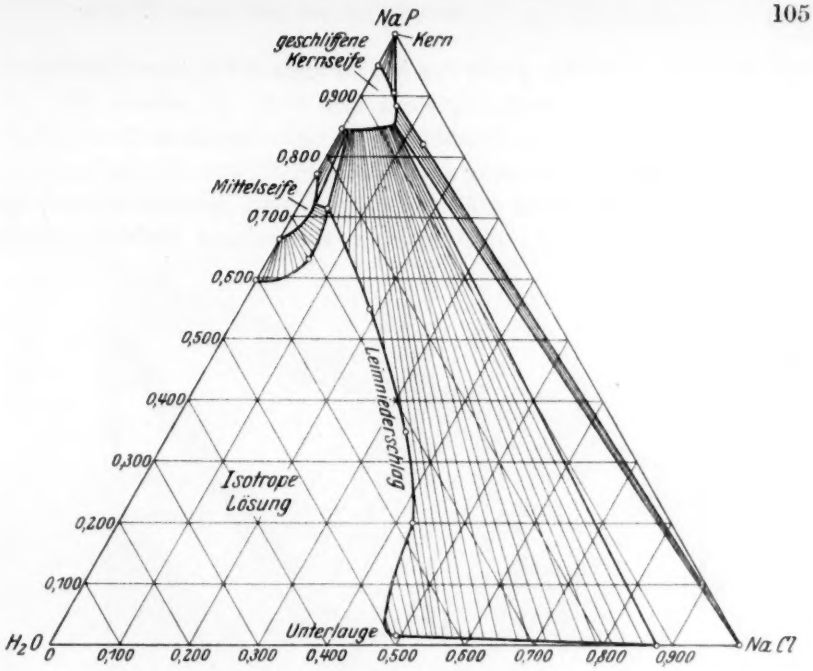


Fig. 10. Gleichgewichte bei 116°.

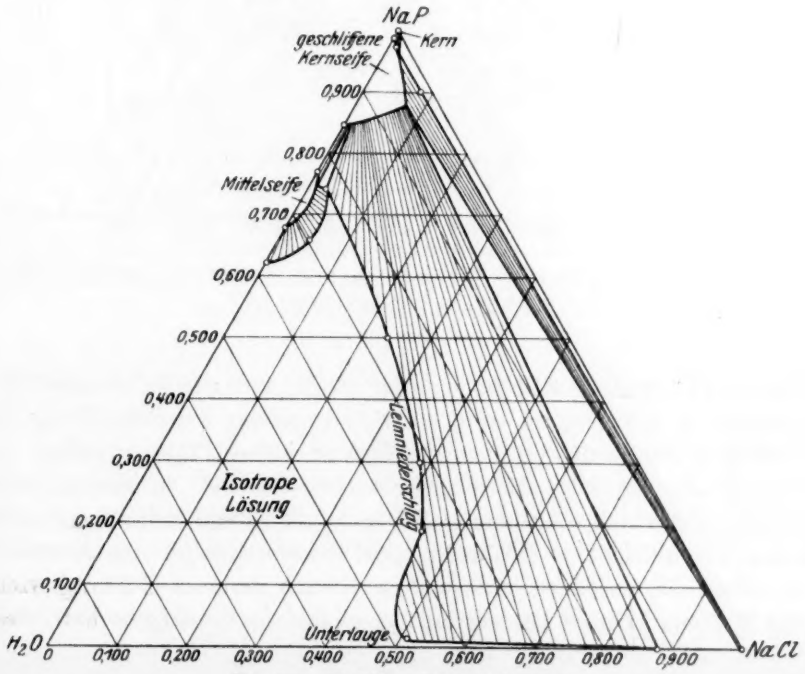


Fig. 11. Gleichgewichte bei 132°.

Der Molenbruch 0·842, gegen den hin so viele der unteren Grenzen der Existenzgebiete konvergieren, stellt eine Seife mit einem Fettsäuregehalt von nur 55% dar, während die gewöhnlichen Handelsseifen mehr einer Zusammensetzung von 0·858 für Natriumpalmitat und 0·035 für Natriumchlorid (63·1% Fettsäure und 0·8% Natriumchlorid) entsprechen. Ob nun alle Handelsseifen aus reinem Natriumpalmitat

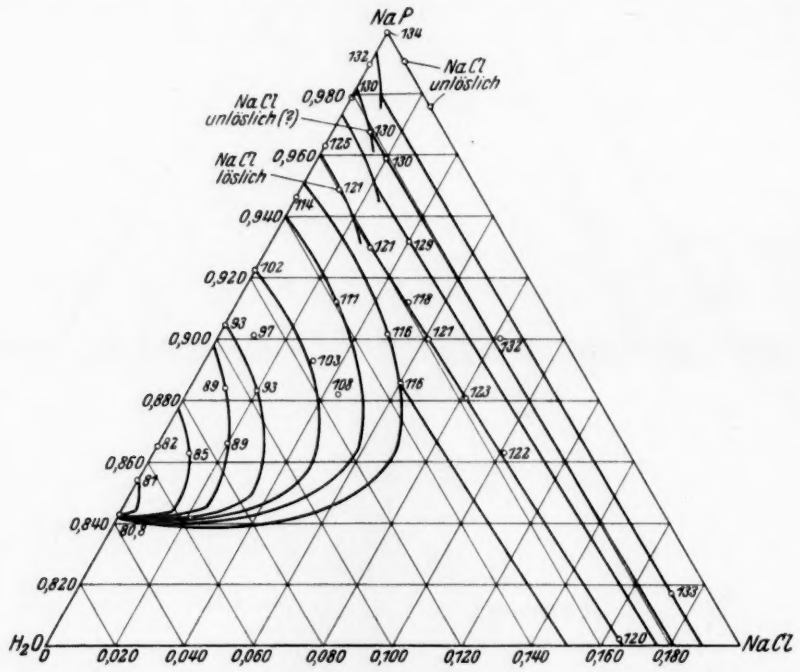


Fig. 12. Geschliffene Kernseife, Isothermen, und Geschliffene Kernseife—*NaCl*, Fluchtlinien für 80·8° bis 134°.

niederen Fettsäuregehalt haben oder ob die unteren Existenzgebietsgrenzen zu tief gezogen sind, so wird trotzdem die Herstellung bei niedrigen Temperaturen den gleichen geringen Fettsäuregehalt erzeugen. Fig. 13 zeigt die Gleichgewichte für 100° in einem rechtwinkligen Dreieck, das bereits bei früheren Gelegenheiten mehrmals benutzt wurde. Die Ordinaten sind Prozent Seife, die Abszissen Prozent Salz, ausgedrückt in wahren Prozenten vom Gesamtgewicht des Systems Dieses Dreieck besitzt gleichfalls die Eigenschaft, dass

irgendein Punkt auf einer Fluchtlinie relative Mengen darstellt und dass die Phasen an ihren Endpunkten umgekehrt proportional zu ihrem Abstand zu dem betreffenden Punkt sind.

Fig. 14 zeigt die Gleichgewichte bei 160°, wo die isotrope Lösung das Mittelseifenfeld einschliesst. Das Vierphasensystem bei 170°, wo

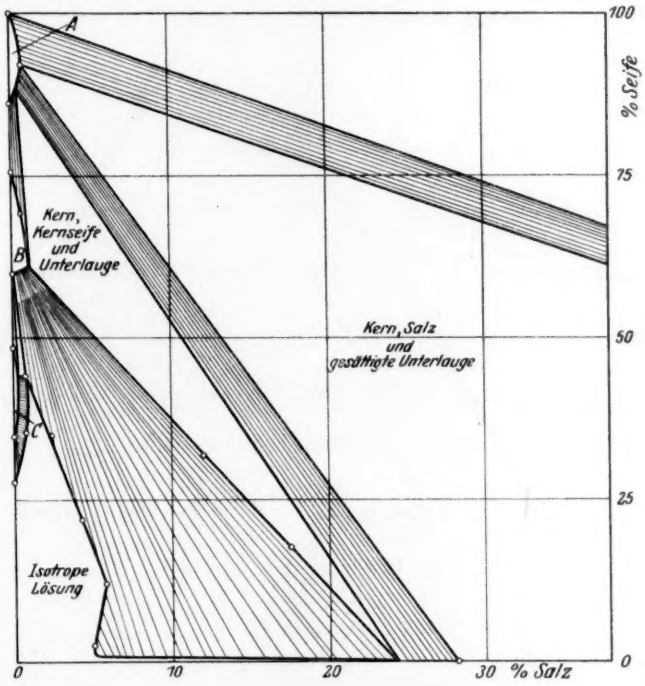


Fig. 13. System Natriumpalmitat—Natriumchlorid—Wasser. Gleichgewichte bei 100°. Dargestellt in Gewichtsprozenten für 100 g des Gesamtsystems. A = Kern, B = geschliffene Kernseife, C = Mittelseife.

Mittelseife gerade verschwindet, ist invariant, aber es liegt in dem Zweikomponentensystem.

Fig. 15 zeigt die Gleichgewichte bei 180° nach dem Verschwinden der Mittelseife; das isotrope Feld hat stark an Umfang zugenommen. In Fig. 16 für 250° sind noch nur geschliffene Kernseife, isotrope Unterlauge und Leimniederschlag, und Natriumchlorid vorhanden, und bei 290° verschwindet schliesslich die geschliffene Kernseife. Bei 290° ist zweifellos ein invariantes System der Komponenten Wasser-

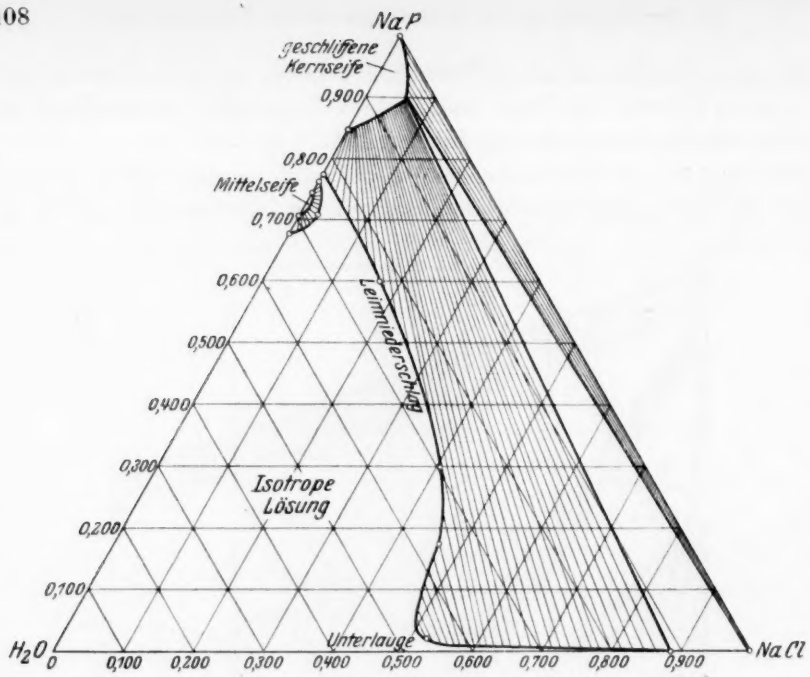


Fig. 14. Gleichgewichte bei 160°.

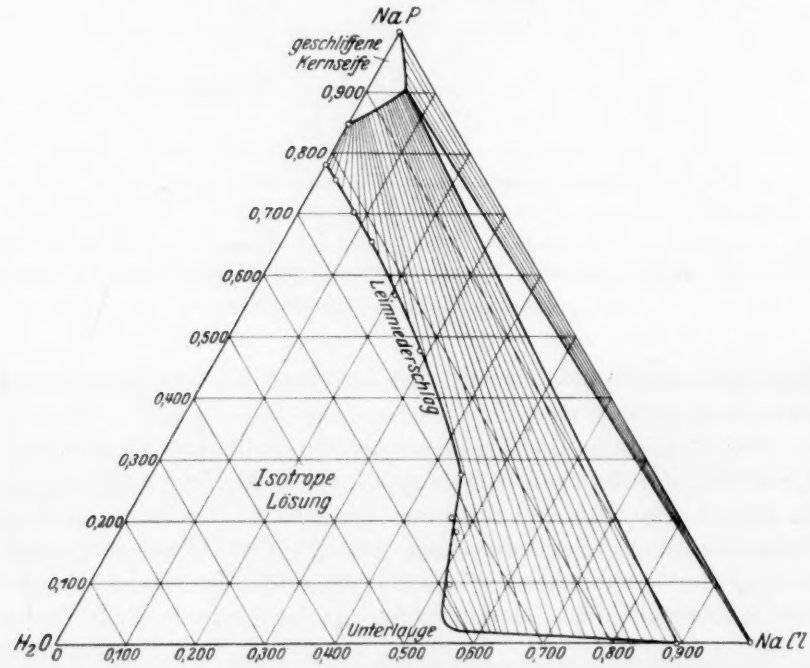


Fig. 15. Gleichgewichte bei 180°.

dampf—geschliffene Kernseife—Leimniederschlag—gesättigte Unterlauge—Kristalle von Natriumchlorid vorhanden. Wahrscheinlich wird dieses invariante Gebiet gebildet durch das Dreieck Wasserdampf—geschliffene Kernseife—Leimniederschlag—Unterlauge (S. 101), das sich nach rechts bis 290° bewegt, wo die geschliffene Kernseife durch einen Punkt sich darstellt, und die rechte Seite dieses Dreiecks also mit der linken Seite des Dreiecks Wasserdampf—geschliffene

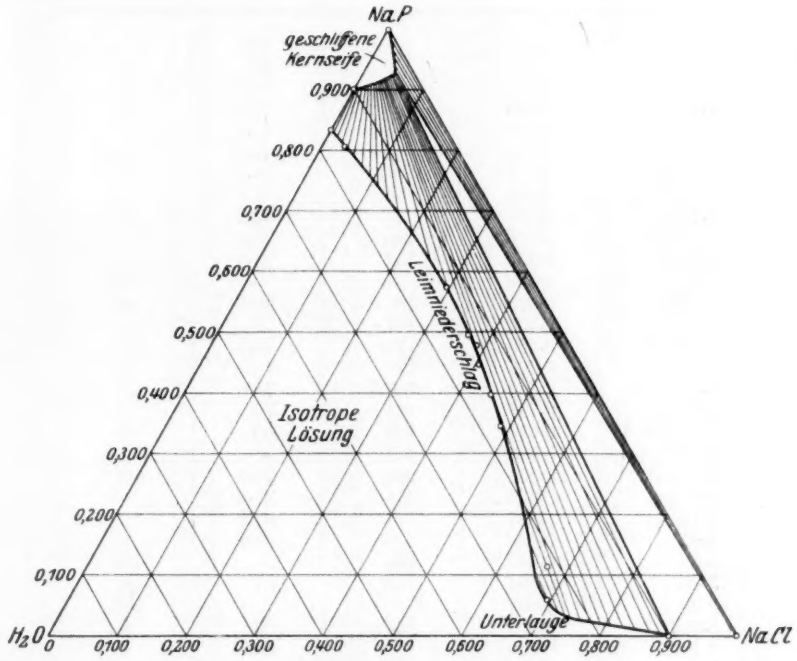


Fig. 16. Gleichgewichte bei 250°.

Kernseife—Unterlauge—Natriumchloridkristalle zusammenfällt. Beim Erhitzen des invarianten Systems über 290° kehren sich die Diagonalen des vierseitigen Gebiets um und bilden zwei Systeme von variabler Zusammensetzung, das Dreieck Wasserdampf—Unterlauge—Leimniederschlag—Salz und das Gebiet Wasserdampf—Salz—Leimniederschlag. Diese und die anderen interessanten Gleichgewichte oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers sind bisher noch nicht eingehend aufgeklärt worden, abgesehen von vereinzelten Beobachtungen.

Tabelle 1. Das Zweikomponentensystem Natriumpalmitat—Wasser; Werte für Fig. 1.

T_i = Temperatur oberhalb der das System aus einer einzigen isotropen Phase besteht. T_c = Temperatur oberhalb der die Seife völlig in Lösung ist und Kristalle vollständig verschwunden sind. T_0 = Temperatur unterhalb der das System aus einer einzigen anisotropen Phase besteht. Die Werte wurden mittels der optischen Methode ermittelt.

Natriumpalmitat		T_i °C	T_c °C	T_0 °C
N_w	GK			
0·105[1)2)]	0·095	—	58	—
0·256[1)2)]	0·204	—	64	—
0·500[1)2)]	0·334	—	66·1	—
1·272[1)2)]	0·560	—	71·8	—
1·353[1)2)]	0·575	—	71·1	—
1·411[1)2)]	0·585	—	71·1	—
1·496[1)2)]	0·597	—	71·3	—
1·673[1)2)]	0·626	—	71·9	—
1·744[1)2)]	0·635	—	72·2	—
1·50[2)3)]	0·600	120	73·5	—
1·856[2)3)]	0·650	152	74·8	—
1·92	0·658	—	—	100
2·047[2)3)]	0·672	157·5	76·5	—
2·343[2)3)]	0·701	167	78	—
2·633[2)3)]	0·725	170	78·3	—
2·67	0·729	171	78	—
2·996[2)3)]	0·750	168·5	79	—
3·18[2)3)]	0·761	164	79·5	—
3·427[2)3)]	0·774	159	80	—
3·511[2)3)]	0·778	173	—	—
4·087[2)3)]	0·803	225	79·3	—
5·01[2)3)]	0·834	258·5	81·2	—
5·13	0·837	—	80·8	—
5·37	0·843	—	80·8	—
5·59	0·848	265	—	180
5·85	0·854	—	81	—
5·99	0·857	—	—	206
6·016[2)3)]	0·857	264·5	82	—
6·42	0·865	—	82	—
6·66	0·869	—	—	216
9·003[2)3)]	0·900	277·5	93	—
9·38	0·904	—	93	253
11·90	0·922	285	102	—
17·54	0·946	—	114	—
26·40	0·963	—	125	—
47·00	0·979	—	130	—
84·80	0·989	—	132	—
Wasserfrei	1·000	290	134	—

[1]) Diese Werte wurden von PITTER mit einer anderen Natriumpalmitatprobe (von LANGDON benutzt) erhalten und sind in Fig. 1 mit eingezeichnet. Sie werden hier erwähnt, um anzudeuten, dass die Kurve dem allgemeinen Verlauf der Kurve der graphischen Darstellung folgt. [2]) Diese Werte für T_c sind 2° niedriger als von PITTER angegeben. Sie wurden korrigiert, um sie mit den Werten von LAZARUS in Übereinstimmung zu bringen. [3]) Werte von PITTER.

Tabelle 2. Dreikomponentensystem Natriumpalmitat—Natriumchlorid—Wasser[1]).

Natriumpalmitat		Natriumchlorid		T_i °C	T_c °C
N_w	GK	N_w	GK		
0·142[2])	0·099	0·297	0·207	—	73
0·144[2])	0·067	0·568	0·332	—	74·6
0·212[2])	0·147	0·228	0·158	—	69·2
0·249	0·112	0·971	0·437	98·5	—
0·249	0·111	0·999	0·444	105·5	—
0·250	0·106	1·110	0·470	135·5	—
0·251	0·114	0·955	0·433	89·6	—
0·251	0·103	0·199	0·489	157	—
0·277[2])	0·178	0·276	0·178	—	73
0·281[2])	0·155	0·532	0·294	—	75·2
0·498	0·174	1·36	0·476	171	—
0·499	0·165	1·53	0·505	199	—
0·500	0·193	1·092	0·421	103	—
0·500	0·181	1·254	0·456	149·5	—
0·501	0·171	1·436	0·489	185	—
0·589[2])	0·195	1·44	0·475	176	—
0·624	0·202	1·467	0·475	189·5	—
0·625	0·229	1·109	0·406	96	—
0·628	0·234	1·057	0·394	90·5	—
0·629	0·219	1·246	0·433	142	—
0·640[2])	0·202	1·54	0·484	191	—
0·643[2])	0·199	1·584	0·49	193·3	—
0·654[2])	0·305	0·441	0·211	—	77·9
0·955	0·293	1·308	0·401	150·8	—
0·995	0·311	1·199	0·367	134	—
0·999	0·302	1·314	0·397	151·5	—
1·000	0·322	1·102	0·355	115·5	—
1·00	0·288	1·478	0·425	169·5	—
1·001	0·343	0·918	0·315	86·5	—
1·059[2])	0·302	1·441	0·412	166	—
1·247	0·526	0·125	0·053	65 (isotrop)	80
1·497[2])	0·558	0·187	0·070	—	76·5
1·507[2])	0·502	0·495	0·165	—	77·4
1·628	0·601	0·082	0·030	116	76·5
1·63	0·606	0·058	0·022	122·5	76·5
1·633	0·596	0·109	0·040	109·6	76
1·634	0·589	0·139	0·050	104·5	78·3
1·889[2])	0·491	0·962	0·250	146	(91·5)?
1·96	0·631	0 147	0·047	131	82
1·963	0·640	0·103	0·034	139	81
1·979[2])	0·541	0·667	0·185	—	89—94? (ungefähr)
1·99	0·650	0·070	0·023	147	75
1·99	0·642	0·11	0·036	141	80·6
1·99	0·639	0·126	0·040	137	80·8
1·99	0·497	1·018	0·254	—	97?
1·993	0·497	1·018	0·254	161	—

[1]) Werte von Pitter. [2]) Das für diese Versuche verwandte Natriumpalmitat war das gleiche, das in Tabelle 1 mit [1]) bezeichnet ist.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Natriumpalmitat		Natriumchlorid		T_i °C	T_c °C
N_w	GK	N_w	GK		
1·995 [1]	0·639	0·127	0·041	—	76
1·997	0·333	2·996	0·500	269 (anisotrop)	—
2·00	0·633	0·161	0·051	131·5	81
2·00	0·626	0·193	0·060	119	80·8
2·003	0·617	0·245	0·075	81	82·5
2·003	0·616	0·249	0·077	—	79·5
2·004	0·476	1·206	0·286	182	83
2·008	0·528	0·795	0·209	125	—
2·016	0·558	0·597	0·165	92	—
2·046 [1]	0·497	1·142	0·277	174·3	93?
2·49	0·678	0·182	0·049	139	81
2·493	0·615	0·559	0·138	130	84
2·495 [1]	0·607	0·567	0·140	115	80·9
2·498	0·601	0·657	0·158	146·5	82
2·501	0·693	0·109	0·030	155·5	79·8
2·502	0·684	0·157	0·043	146·5	81
2·503	0·582	0·797	0·185	169	85·5
2·726 [1]	0·600	0·818	0·180	178·2	94?
2·98	0·461	2·49	0·384	240	—
2·99	0·737	0·063	0·016	161	80·5
2·99	0·724	0·141	0·034	137	84
2·99	0·721	0·166	0·040	125	82·7
2·99	0·698	0·296	0·069	130	—
2·997 [1]	0·656	0·570	0·125	—	92·5?
3·00	0·688	0·364	0·083	150·5	84·3
3·00	0·664	0·508	0·113	171·2	85
3·00	0·623	0·812	0·169	200	—
3·00	0·597	1·027	0·204	214	—
3·00	0·505	1·94	0·327	232·5	—
3·251	0·700	0·397	0·085	183	83
3·26	0·737	0·156	0·035	148	82
3·266	0·724	0·249	0·055	167	82·5
3·481 [1]	0·734	0·262	0·055	184	84 (ungefähr)
3·499	0·736	0·255	0·054	190	84·2
3·505	0·754	0·144	0·031	181	84
3·874	0·771	0·153	0·030	215·5	82·5?
3·988	0·666	0·998	0·157	239·3	—
4·013	0·617	1·49	0·230	243	—
4·02	0·535	2·50	0·333	252·7	—
4·022	0·749	0·344	0·064	222	83·6
5·006	0·586	2·53	0·297	266	—
5·017	0·800	0·251	0·040	250·3	84
5·017	0·714	1·008	0·144	262	—
5·017	0·667	1·503	0·200	256·7	—
5·98	0·815	0·362	0·049	267	—
6·00	0·628	2·544	0·267	272	—
6·006	0·705	1·52	0·178	274	—
6·026	0·748	1·032	0·128	267·5	—
8·76	0·880	0·211	0·021	—	102
12·10	0·898	0·366	0·016	—	110?
13·67	0·930	0·208	0·014	—	140?

[1]) Siehe Anmerkung 2 S. 111.

Tabelle 3. Dreikomponentensystem Natriumpalmitat—Natriumchlorid—Wasser[1]).

Natriumpalmitat		Natriumchlorid		T_i°C	T_c°C	Kristalle im isotropen System zugegen:
N_w	GK	N_w	GK			
A. Dargestellt in Fig. 5.						
0·712	0·250	1·136	0·398	—	83	
0·832	0·250	1·50	0·450	—	85	
1·50	0·301	2·51	0·503	—	90	
1·93	0·388	2·04	0·411	—	89	
2·31	0·594	0·577	0·148	—	80·5	
2·69	0·299	5·30	0·589	—	110	
2·84	0·593	0·950	0·198	—	85	
3·02	0·300	6·05	0·601	—	112	ja
4·09	0·603	1·70	0·251	—	93	
6·04	0·602	3·00	0·299	—	107	
6·27	0·804	0·526	0·0674	267	92	
7·34	0·809	0·731	0·0806	—	96	
14·39	0·849	1·53	0·0904	278	111	
B. Dargestellt in Fig. 12.						
6·79	0·863	0·0806	0·0105	276	85	
7·53	0·866	0·1707	0·0196	282	89	
7·62	0·446	8·46	0·495	—	113	ja
8·34	0·884	0·100	0·0106	278	89	
9·09	0·883	0·200	0·0195	282	93	
10·19	0·901	0·113	0·0100	284	97	
11·80	0·893	0·411	0·0311	272	103	
12·10	0·882	0·606	0·0442	276	108	
15·58	0·912	0·492	0·0287	274	111	
16·67	0·886	1·13	0·060	281	116	
18·15	0·902	0·982	0·048	280	116	
22·92	0·900	1·55	0·061	271	121	ja
23·08	0·802	4·73	0·164	266?	120	ja
23·15	0·881	2·14	0·081	280	123	ja?
23·25	0·930	0·743	0·0297	275	121	ja
23·60	0·912	1·29	0·0498	273	118	ja
23·68	0·949	0·270	0·0108	276	121	
23·85	0·863	2·78	0·101	271?	122	ja
33·27	0·932	1·42	0·0398	273	129	ja?
45·90	0·968	0·532	0·0112	?	130	ja?
46·30	0·959	0·948	0·0196	268?	130	ja
48·30	0·900	4·37	0·0815	?	132	ja
73·50	0·817	15·45	0·172	?	133	ja
98·00	0·976	2·16	0·024	?	134?	ja
99·00	0·991	0·934	0·0094	?	?	ja

[1]) Werte von LAZARUS. In dieser Tabelle sind die Lösungen bei T_i sowohl homogen als auch isotrop, wenn es in der letzten Spalte nicht ausdrücklich anders bemerkt ist. Wenn für T_i keine Temperatur angegeben ist, so wurde der Wert nicht zu realisieren versucht; wenn ein Fragezeichen vor oder nach dem Wert von T_i steht, so ist der Wert unsicher, gewöhnlich infolge Trübung der Lösung.

Anhang I. Gleichgewichte, bei der die Seife ein äquimolekulares Gemisch von Kaliumoleat und -laurat ist.

Diese Seife wird als ein Einkomponentensystem behandelt, d. h. eine 1·0 N_w Seife ist 0·5 N_w im Hinblick auf Kaliumoleat und 0·5 N_w im Hinblick auf Kaliumlaurat. Das Zweikomponentensystem mit Wasser ist in Fig. 16, die von der gleichen Art wie Fig. 1 ist, dargestellt. Der hauptsächlichste Unterschied gegenüber Natriumpalmitat liegt in der grösseren Löslichkeit, so dass eine 1·5 N_w Seife bei 0° noch homogen und isotrop ist und sowohl Mittelseife als auch geschliffene Kernseife noch unterhalb 0° existieren.

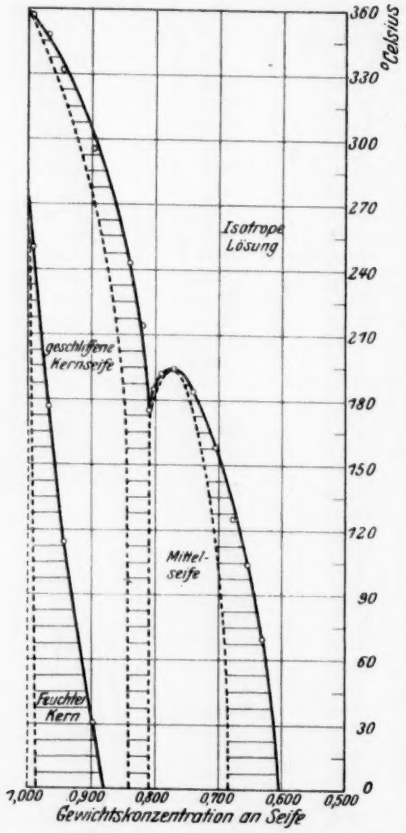


Fig. 17. System Kaliumoleat—Kaliumlaurat (1:1)—Wasser.

Der Kaliseifenkern ist eine silbrige, gelbliche kristalline Phase im Vergleich zu dem reinweissen Natriumpalmitatkern. Das Kaliumlaurat war von Kahlbaum besonders hergestellt und enthielt 0·002 Äquivalente Fettsäureüberschuss pro Mol und 0·8% Wasser. Das Kaliumoleat derselben Firma wurde dreimal aus absolutem Alkohol bei 0° umkristallisiert und im Vakuum über Calciumchlorid 10 Tage getrocknet, wonach es übereinstimmende Resultate mit Kaliumoleat bekannter Reinheit ergab, trotzdem es noch 2·04% Wasser enthielt.

Fig. 17 muss mit der Fig. 1 von McBain und Field (loc. cit.) und mit Fig. 1 von McBain und Elford (loc. cit.) für das Laurat und Oleat getrennt verglichen werden. Man wird sehen, dass die Resultate für die gemischte Seife zwischen denen der reinen Bestandteile liegen, aber zweimal näher denen des Laurats als denen des Oleats. Dies stimmt überein mit den Befunden von Kurzmann[1])

[1]) J. Kurzmann, Kolloidchem. Beih. 5, 427. 1914.

für die Viscosität der Mischung verglichen mit der der reinen Komponenten. Dasselbe Ergebnis zeigt sich für das Dreikomponentensystem, wie aus den Zahlenwerten der Tabelle 5 folgt.

Die beträchtlichste Differenz zwischen Oleat und Laurat liegt in der grösseren Stabilität und der vermehrten Grösse der neutralen Micellen des Oleats mit ihren im Verhältnis zu denen des Laurats langen Kohlenwasserstoffketten. Es ist leicht einzusehen, dass die Einführung von Lauratmolekülen zwischen die Oleatmoleküle die Stabilität der grossen Micellen unverhältnismässig stark vermindern wird, was sowohl die gegenwärtigen Resultate als auch die bezüglich der Viscosität der Systeme erklärt.

Tabelle 4. Untersuchung des Zweikomponentensystems Kaliumoleat—Kaliumlaurat 1:1 (Werte der Fig. 16).

Konzentration		T_i °C	T_c °C	Charakteristik bei Zimmertemperatur
N_w	GK			
1·726	0·633	71	—	Mittelseife und isotrope Flüssigkeit
1·906	0·657	104	—	Mittelseife und isotrope Flüssigkeit, leichtflüssig
2·123	0·680	125	—	Mittelseife und isotrope Flüssigkeit, viscoser
2·405	0·706	158	—	Mittelseife, hochviscos
2·855	0·741	184	—	Mittelseife, steif und klar
3·343	0·770	194	—	Mittelseife, steif und klar
3·760	0·790	192	—	Mittelseife, steif und klar
4·06	0·802	185	—	Mittelseife, steif und klar
4·25	0·810	176	—	Mittel- und Kernseife, hart
4·56	0·820	214	—	Mittelseife und Kernseife, hart
5·25	0·840	243	—	Kernseife, hart
8·71	0·898	296	31	gelblichweisse Kristalle in trüber fester Kernseife
16·98	0·945	332	114	gelbweisse Kristalle in trüber fester Kernseife
30·82	0·969	348	177	gelbweisse Kristalle in trüber fester Kernseife
139.8	0·993	357	251	gelbliche Kristalle von Kern

Tabelle 5. Dreikomponentensystem Kaliumoleat—Kaliumlaurat (1:1) und Kaliumchlorid.

Konzentration des 1:1 Gemischs		Konzentration des Kaliumchlorids		T_i °C
N_w	GK	N_w	GK	
0·242	0·056	3·08	0·713	unter 0
0·486	0·095	3·62	0·709	unter 0
0·197	0·158	4·19	0·680	163
1·446	0·313	2·175	0·471	unter 0
1·580	0·312	2·492	0·492	unter 0
1·855	0·313	3·052	0·516	16
2·203	0·313	3·833	0·545	170

Anhang II.

Entmischungstemperaturen von gemischten Salzen der Fettsäuren.

Es ist oben betont worden, dass praktisch keine Seifenausscheidung eintritt, wenn eine Trennung in zwei flüssige oder kristallin-flüssige Phasen statthat. Es ist aber zu betonen, dass eine Entmischung während der Koagulation jedesmal stattfindet; d. h. die Abscheidung einer festen Phase. Die Verhältnisse hierbei können kompliziert sein oder sie können verhältnismässig einfach sein, wie im Falle der Gemische von Natriumpalmitat und Natriumoleat, die von LAING und MCBAIN[1]) untersucht wurden. Gewöhnlich ist der Kern nicht die reine Form einer der Komponenten des Systems. Die Zahlen der Tabelle 6 für Natriumpalmitat im Gemisch mit Natriumlaurat zeigen, wie die übliche Form der eutektischen Kurve mit einem Minimum für ein Zwischengemisch vorgetäuscht wird. Es ist von praktischer Bedeutung, dass man bei geschicktem Mischen der unlöslichsten Komponente irgendeine gewünschte Löslichkeit geben kann.

Tabelle 6. Mischbarkeiten von Kern in verschiedenen gemischten Lösungen von Natriumpalmitat und Natriumlaurat in Wasser. Die Lösungen waren jeweils 2·00 N_w bezüglich des Gesamtseifengehaltes, und die Temperaturen T_c sind die, bei denen beim langsamen Erhitzen der Lösungen im Glycerinbad die letzten Kernfasern verschwinden.

$NaP(N_w)$	$NaL(N_w)$	T_c °C
0·00	2·00	45
0·102[2])	1·904	42·6
0·252	1·775	40·3
0·353[2])	1·646	42·4
0·497	1·496	42·5
0·651	1·352	42·5
0·696	1·304	43·9
0·903[2])	1·090	53·6
0·989	1·04	52·8
1·493	0·502	66·3
2·00	0·00	72·5

Zusammenfassung.

1. Die Phasengleichgewichte der Systeme Natriumpalmitat—Wasser und Natriumpalmitat—Wasser—Natriumchlorid wurden von 0° bis über 200° C und für alle Verhältnisse für Wasser und Seife zwischen 0 und 100 % untersucht.

[1]) M. E. LAING und J. W. MCBAIN, J. chem. Soc. London **117**, 1506. 1920.

[2]) Diese Werte wurden mit einem weniger reinen Produkt von Natriumpalmitat erhalten.

2. Alle beim Seifensieden in Erscheinung tretenden Phasen und alle im Dreikomponentensystem existenzfähigen (natürlich mit Ausnahme der Salzkristalle) wurden im Zweikomponentensystem wiedergefunden. Diese sind: a) gewöhnliche isotrope Seifenlösungen, die eine kontinuelle Phase bilden, die man in speziellen Gebieten als Leimniederschlag und Unterlauge bezeichnet; b) eine kristallin-flüssige Phase nach McBain als „Mittelseife" bezeichnet; c) die kristallin-flüssige Kernseife; d) eine Reihe von kristallinen Kernfasern (curd fibers) verschiedenen Hydratationsgrades. Unter den für ein Dreikomponentensystem angezeigten Bedingungen können Leimniederschlag und Unterlauge als getrennte Phasen existieren, trotzdem sie einen Teil des gleichen homogenen Feldes bilden.

3. Diese Gleichgewichte sind typisch für alle Seifen, gleichgültig ob sie aus reinen Chemikalien oder aus Gemischen von Handelsprodukten hergestellt, ob sie Kali- oder Natronseifen sind; sie sind nur quantitativ verschieden, besonders hinsichtlich der Löslichkeit der Kernfasern.

4. Die Eigenschaften und Gleichgewichte der Gemische können aus denen ihrer Bestandteile berechnet werden, mit der Ausnahme, dass die Löslichkeit der Kernfasern kompliziertere Verhältnisse zeigt.

California, Department of Chemistry Leland Stanford University.

Notiz über die Berechnung des Molekulargewichtes von Flüssigkeiten aus dem Spannungskoeffizienten.

Von

R. O. Herzog.

(Eingegangen am 6. 2. 30.)

Berechnung des Molekulargewichts bzw. Assoziationsfaktors von Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur mit Hilfe des Spannungskoeffizienten auf Grund der VAN DER WAALSschen Gleichung.

1. Für den Spannungskoeffizienten s

$$\left(= \frac{\text{Ausdehnungskoeffizient } (\alpha)}{\text{Kompressibilitätskoeffizient } (\beta)}\right)$$

von Flüssigkeiten ergeben sich die beiden Beziehungen

$$s = \frac{a}{V^2} \cdot \frac{1}{T} \tag{1}$$

und

$$s = \frac{R}{V - b}. \tag{2}$$

Es bedeuten V das Molekularvolumen $\left(\frac{M}{d}\right)$, T die absolute Temperatur, a und b die beiden VAN DER WAALSschen Parameter, R die Gaskonstante.

VAN LAAR[1]) hat gezeigt, dass a bzw. $\sqrt{a}$ sich additiv aus Inkrementen für jede organische Verbindung von bekannter Zusammensetzung berechnen lässt. Die Additivität von b ist schon lange bekannt, aber auch erst von VAN LAAR[2]) in weitem Umfange ermittelt worden.

Ersetzt man in der Gleichung (2) V durch $\frac{M}{d}$, wo M (Summe der Atomgewichte) der auf chemischem Wege (Analyse und Substitution) ermittelten „empirischen Molekularformel“[3]) entspricht,

[1]) I. I. VAN LAAR, Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten, S. 111. Leipzig 1924. Das von VAN LAAR in Klammer angegebene Korrektionsglied kann, wie VAN LAAR selbst anführt, vernachlässigt werden, da es nur etwa 1% beträgt. [2]) Daselbst, S. 176. [3]) Vgl. RICHTER-ANSCHÜTZ, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Bd. I, S. 16. Leipzig 1928. Bei hochmolekularen Verbindungen gelangt man eventuell nur zur „empirischen Formel“.

und setzt für b die auf diese Formel bezogene Summe der Inkremente ein[1]), so findet man den Polymerisations- oder Assoziationsfaktor x aus der Gleichung:

$$s = \frac{R}{x\,(V-b)}. \qquad (2\,a)$$

Da V und $\sqrt{a}$, die beide additiv sind, im Nenner und Zähler von (1) stehen, lässt sich aus dieser Gleichung der Assoziationsfaktor nicht in der gleichen Weise errechnen.

Das Produkt $s \cdot V^2 \cdot T$ ist bei assoziierten Verbindungen kleiner als das berechnete a_{fl}, während a_k aus $\frac{27}{8} R \cdot T_k \cdot b_k$ grösser ist, als das aus den Inkrementen berechnete a_k.

In den letzten Jahren hat H. Staudinger mit Hilfe von Polymerisations- und Kondensationsreaktionen ein grosses experimentelles Material von „polymerhomologen" Reihen gewonnen, dessen Studium für die Erkenntnis der natürlichen hochmolekularen Verbindungen deshalb von grosser Bedeutung zu werden verspricht, weil es hier möglich ist, die Eigenschaften der niedermolekularen Glieder einer homologen Reihe, die der Untersuchung mit den vorhandenen Methoden zugänglich sind, schrittweise mit denen der höhermolekularen zu vergleichen, also notwendig werdende Extrapolationen gut zu begründen. Setzt man nun in der oben angegebenen Gleichung die an den niederen Gliedern der Reihe entsprechend M genügend genau zu ermittelnden Werte von b_{fl} ein, so gibt x den Polymerisationsfaktor an. Mit steigendem Molekulargewicht wird Assoziation oder Aggregation der „Makromoleküle" zu erwarten sein, deren Berücksichtigung wesentlich sein wird. Es scheint sich so ein neuer Weg in dieses ebenso schwer zugängliche wie wichtige Gebiet zu eröffnen, und zwar nur durch Messung der Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten, also ohne Eingriff in die Struktur der Substanz und ohne sie in Lösung zu bringen. Versuche in dieser Richtung werden angestellt.

Zunächst soll die Brauchbarkeit der angeführten Gleichungen an bereits vorliegendem experimentellen Material gezeigt werden. Dies

[1]) Setzt man die rechten Seiten von (1) und (2) gleich, so erhält man eine Funktion, die nur die Bestimmung von V erfordert; sie kommt für die hier gestellte Aufgabe nicht in Betracht, wenn auch die Rechnung bei bekanntem M zumeist zu genügender Übereinstimmung führt.

bezieht sich auf Flüssigkeiten mit normalem Molekulargewicht. Die Daten sind zum grössten Teil den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN (ROTH-SCHEEL) entnommen. Vorausgesetzt wird, dass die Flüssigkeiten sich bei Zimmertemperatur in korrespondierenden Zuständen befinden. Ändern sich die Molekulargewichte (und damit die kritischen Temperaturen und die Dampfdrucksbeziehung) stark, so werden sich R^*, die für die Zimmertemperatur hier empirisch berechnete „Gaskonstante", sowie die Inkremente ändern. Die polymerhomologen Reihen geben die Möglichkeit, diese Veränderungen festzustellen.

Die im folgenden mitgeteilten Inkremente für die a_{fl}- und b_{fl}-Werte sind nach den von VAN LAAR angegebenen durch Umrechnung erhalten worden.

2. Wie bereits bemerkt, hat VAN LAAR gefunden, dass die $\sqrt{a_k}$-Werte durch die Summierung von Inkrementen für die einzelnen Elemente dargestellt werden können.

Die Attraktion, die jedes Element ausserhalb des Moleküls entfalten kann, hängt davon ab, wie es mit anderen Elementen im Molekül verbunden ist. Sind z. B. zwei C-Atome durch einfache Bindung verknüpft, „so dass die zwei C-Tetraeder in einem Eckpunkt zusammenhängen, so wird der Körper der beiden C-Atome vollständig durch die drei anderen Atome oder Atomgruppen beschattet sein. Dasselbe trifft natürlich ebenfalls zu, wenn ein C-Atom nach allen Richtungen durch vier umgebende Atome oder Atomgruppen beschattet wird" (wie in CH_4, CCl_4, $CHCl_3$ usw.). Man findet also für diese C-Atome das Inkrement $\sqrt{a} = 0$, ebenso bei $N \equiv$ usw. Bei Doppelbindungen ist das C-Atom „teilweise beschattet", dasselbe gilt für den Fall, dass C mit zwei Valenzen an O oder N gebunden ist usw. Bei dreifacher Bindung wird die maximale anziehende Wirkung ausgeübt.

Zur Vereinfachung setzen wir nach (1) (T bezieht sich auf „Zimmertemperatur")

$$\frac{M}{d} \cdot \sqrt{s} = \Sigma \sqrt{\frac{a}{T}}$$

oder

$$M = \frac{\Sigma \sqrt{\frac{a}{T}}}{\sqrt{s}} \cdot d. \qquad (1b)$$

Die folgende Tabelle 1 enthält die $\sqrt{\frac{a_{fl}}{T}}$-Werte, die zu addieren und zur Berechnung von M in (1b) einzusetzen sind.

Tabelle 1. $\sqrt{\frac{a_{fl}}{T}}$-Inkremente.

H	27·0	N	0
H	54·2 [1]	N	49 [4]
C	0	S	106·4
C	26·2 [2]	F	48·9
C	52·4 [3]	Cl	91·2
O	45·6	Br	118·2
		J	150·2

Die Tabelle 2 zeigt die Berechnung von M aus s, d und $\Sigma\sqrt{\frac{a_{fl}}{T}}$ an einigen Beispielen.

Tabelle 2.

	$\Sigma\sqrt{\frac{a_{fl}}{T}}$	$10\cdot\sqrt{s}$	d	M_{ber}	M_{theor}
Hexan	$6\cdot0+14\cdot27 = 378$	2·85	0·66	88	86
Hexadecan . . .	$16\cdot0+34\cdot27 = 918$	3·27	0·775	209	218
Benzol	$6\cdot26{\cdot}2+6\cdot27 = 319$	3·75	0·88	75	78
Äthylbromid . .	$2\cdot0+5\cdot27+118 = 253$	3·18	1·93	114	109
Äthyljodid . . .	$2\cdot0+5\cdot27+150 = 285$	3·94	1·93	140	156
Äthylenchlorid	$2\cdot0+4\cdot27+2\cdot91 = 290$	3·19	2·18	198	188
Chlorbenzol . .	$6\cdot26{\cdot}2+5\cdot27+91 = 383$	3·83	1·11	111	112·5
Äthyläther . .	$4\cdot0+10\cdot27+45{\cdot}6 = 316$	3·05	0·71	74	74
Äthylacetat . .	$3\cdot0+10\cdot27+26{\cdot}2+2\cdot45{\cdot}6 = 387$	3·49	0·90	100	88
Äthylnitrat . . .	$2\cdot0+5\cdot27+49+3\cdot45{\cdot}6 = 321$	4·02	1·11	89	91
Anilin	$6\cdot26{\cdot}2+5\cdot27+0+2\cdot27 = 346$	4·26	1·02	83	93
Nitrobenzol . .	$6\cdot26{\cdot}2+5\cdot27+49+2\cdot45{\cdot}6 = 432$	4·22	1·20	123	123

Die Tabelle erweist die ausreichende Übereinstimmung von M_{ber} mit M_{theor}.

3. Aus (2) folgt ohne weiteres

$$M = \left(\frac{R^*}{S} + b_{fl}\right) d, \tag{2b}$$

wo $R^* = 3{\cdot}04\ \text{cm}^3/\text{Atm.}$ zu setzen ist.

Die Tabelle 3 enthält die wichtigsten Inkremente zur Berechnung von b_{fl}.

---

[1]) In der Hydroxylgruppe. [2]) In der Doppelbindung. [3]) Ebenso in der Carboxylgruppe bei Ketonen. [4]) An O gebunden.

Tabelle 3. Inkremente von b_{fl}.

H		1·68
C	aliphatisch	12
C	im Benzolring	9
$-O-$	an zwei Elemente gebunden	8·4
$O=$	mit beiden Valenzen an ein Element gebunden	6
N		7·2
Cl		13·8
Br		19·8
J		26·4
S		15

Tabelle 4. Nicht assoziierte Flüssikeiten.

Substanz	$\alpha \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^6$	b_{fl}	d	M_{theor}	M_{ber}
Pentan	146	174	80	0·63	72	73
Hexan	132	147	96	0·66	86	88
Heptan	111	134	111	0·73	100	108
Octan	112	121	126	0·70	114	112
Decan	101	105	157	0·745	142	141
Dodecan	96	92	188	0·75	170	163
Tetradecan	89	83	218	0·765	198	189
Hexadecan	80	75	249	0·775	226	216
Benzol	122	87	64	0·88	78	76
Toluol	103	80	79	0·87	92	90
Xylol	95	74	95	0·86	106	102
Mesitylen	94	68 (hoher Druck)	110	0·86	120	114
Äthylbenzol	86	82	95	0·88	106	109
Äthylbromid	114	113	52	1·43	109	118
Äthyljodid	115	74	59	1·93	156	154
Äthylenchlorid	112	68	58	1·26	99	96
Äthylenbromid	92	56	70	2·18	188	193
Chloroform	111	90	55	1·49	119	119
CCl_4	123	70	67	1·59	154	134
Chlorbenzol	100	68	76	1·11	112·5	107
Brombenzol	86	62	82	1·495	160	156
n-Propylalkohol	77	89	58	0·80	60	74
Butylalkohol	84	90	73	0·80	74	84
Amylalkohol	92	83	89	0·815	88	95
Benzylalkohol	74	46	76	1·045	108	99
Äthyläther	152	164	73	0·71	74	75
Methylacetat	135	97	60	0·93	74	76
Äthylacetat	127	104	76	0·90	88	91
Methylbutyrat	113	89	91	0·90	102	104
Valerians. Methyl	69	91	95	0·88	116	119

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Substanz	$\alpha \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^6$	b_{fl}	d	M_{theor}	M_{ber}
Äthylnitrat	113	70	65[1]	1·11	91	93
m-Kresol	77	50	76	1·035	108	99
Thymol	84	67	134	0·97	150	154
Paraldehyd	95	82	117	0·99	132	142
Anilin	82	45	73	1·02	93	92
o-Toluidin	82	44	88	1·00	107	104
Nitrobenzol	80	45	86[2] / 81	1·20	123	124[2] / 118

Zur Bestimmung des Assoziationsfaktors dient die Gleichung

$$x = \frac{3{\cdot}04}{s\left(\frac{M}{d} - b_{fl}\right)}. \qquad (2\,c)$$

Tabelle 5. Assoziierte Flüssigkeiten.

Substanz	$\alpha \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^6$	b_{fl}	d	M theor.	x ber.	x Ramsay u. Shields[3] bzw. Ramsay u. Aston[4]	x Walden[5]	x Traube[6]
Essigsäure . . .	107	81	45	1·05	60	1·9	1·8 R. u. A. / 2·8 R. u. Sh.	1·95	1·6
CS_2	117	87	42	1·26	76	1·3	1·4 —	1·3	—
Nitromethan . .	115	69	41[7]	1·13	61	1·4	1·3 R. u. Sh.	1·4	1·8 (Nitroäthan)
Aceton	132	121	52	0·79	58	1·3	1·4 R. u. Sh.	1·3	1·5
Methylalkohol .	113	104	27	0·79	32	2·2	2·2 R. u. A. / 3·2 R. u. Sh.	2·4	1·8
Äthylalkohol .	105	101	42	0·79	46	1·8	2·0 R. u. Sh. / 1·5 R. u. A.	1·8	1·7

Die x-Werte sind mit den entsprechenden Faktoren verglichen worden, die sich auf anderen Wegen ergeben haben. Abgesehen davon, dass die zur Ableitung der älteren Werte dienenden Formeln zumeist

[1]) Für alle drei $O\ \_O^-$ (8·4). [2]) Die obere Zahl für $^-O\_$, die untere für $O^=$. [3]) Beide O als $\_O^-$. [4]) Ramsay und Shields, Z. physikal. Ch. **12**, 464. 1893. [5]) Ramsay und Aston, J. chem. Soc. London **65**, 169. 1894. [6]) Walden, Z. physikal. Ch. **65**, 129. 1909. [7]) Traube, Z. anorg. Ch. 8, 338. 1895. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2728, 2924. 1895. **29**, 1023. 1896. **30**, 265. 1897.

gleichfalls empirischer Art sind, ist der Vergleich aber auch in der Hinsicht nicht streng, als die von den verschiedenen Autoren benutzten Temperaturen verschieden sind, z. B. gelten die WALDENschen Zahlen für die Siedepunkte.

Im Hinblick darauf, dass die für jede Substanz notwendigen drei Zahlen der Tabellen 2, 4 und 5 fast ausnahmslos von drei verschiedenen Autoren stammen, zumeist die Versuchstemperaturen differieren und häufig zu hohe Drucke zur Rechnung verwendet werden mussten, und wenn man endlich den halbempirischen Charakter unserer Formel in Erwägung zieht, kann das Prüfungsergebnis wohl als befriedigend angesehen werden. Durch weitergehende Spezialisierung der Inkremente kann wohl noch eine Verbesserung herbeigeführt werden[1]).

Zusammenfassung.

1. Durch Ermittlung des Spannungskoeffizienten (s)

$$\left(\frac{\text{Ausdehnungskoeffizient}}{\text{Kompressibilitätskoeffizient}}\right)$$

und Einsetzung der aus Inkrementen berechneten VAN DER WAALSschen a_{fl} und b_{fl} lassen sich die Molekulargewichte im flüssigen Zustand aus den Gleichungen

$$s = \frac{a_{fl}}{\left(\frac{M}{d}\right)^2} \cdot \frac{1}{T}$$

und

$$s = \frac{R^*}{\frac{M}{d} - b_{fl}} \quad (R^* = 3{\cdot}04)$$

berechnen.

2. Es wird gezeigt, dass beide Gleichungen bei Verwendung der angegebenen Inkremente für normale Substanzen gelten, und dass die zweite zur Berechnung des Assoziationsfaktors brauchbar ist.

3. Es wird vorgeschlagen, diesen Weg insbesondere bei Polymerhomologen zu benutzen, um bei hochmolekularen Gliedern das Molekulargewicht (den Polymerisationsfaktor) zu ermitteln.

[1]) Dies ergibt sich z. B. bei der Anhäufung von Hydroxylgruppen, wie beim Glycerin, wo die Rechnung versagt. Es liegt ferner nahe, die Inkremente zur Berechnung von V mit denen der VAN DER WAALSschen Grössen zu vereinigen.

Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. III.

Platinierte Kohle als Wasserstoffelektrode.

Von

B. Bruns und **A. Frumkin.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 2. 30.)

Es werden Versuche beschrieben, die den Zusammenhang zwischen der Ausbildung einer Doppelschicht an der Oberfläche von platinierter Kohle in wässerigen Lösungen und dem Verbrauch von gasförmigem Wasserstoff zeigen. Ihre Bedeutung für die Theorie der Wasserstoffelektrode wird erläutert.

I. Einleitung.

In einer Reihe von Abhandlungen aus diesem Laboratorium[1]) wurde nachgewiesen, dass aktivierte Kohle, die eine kleine Menge *Pt* enthält, in einer H_2-Atmosphäre sich wie eine Wasserstoffelektrode verhält, indem sie H'-Ionen in die Lösung sendet, sich dabei negativ auflädt und Kationen aus der Lösung anzieht. Ein ähnliches Verhalten kann auch mit *Pt*-freier Kohle beobachtet werden, die Sättigung mit Wasserstoff muss aber in diesem Falle bei höherer Temperatur ausgeführt werden. Mit Rücksicht auf die experimentellen Schwierigkeiten, welche die Verwendung von *Pt*-freier Kohle für Versuche dieser Art mit sich bringt, gebrauchten wir in diesem Teile unserer Arbeit nur platinierte Kohle.

Aus den Vorstellungen, die in den vorangehenden Veröffentlichungen dieser Reihe entwickelt wurden, folgt, wie wir gleich zeigen werden, dass die Adsorption von Alkali durch platinierte Kohle mit einem Verbrauch von gasförmigem H_2 verbunden sein muss. Wir wollen zunächst auf den Mechanismus dieses Vorganges etwas näher eingehen. Wir nehmen an, dass mit Wasserstoff gesättigte Kohle mit einer Lösung im Gleichgewicht steht, so dass ihre Oberfläche eine bestimmte negative Ladung trägt. Letztere wollen wir mit ES bezeichnen, wobei E die Ladung pro Quadratzentimeter und S die

[1]) Frumkin und Donde, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1816. 1927. Bruns und Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 141. 1929. Burstein und Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 158, 219. 1929.

Grösse der Kohlenoberfläche bedeutet. Die von den Ladungen der Kohlenoberfläche angezogenen Ionen bilden die äussere Belegung der Doppelschicht; je nach der Zusammensetzung der Lösung kann diese aus Metallkationen bestehen oder auch $H^{\cdot}$-Ionen enthalten. Wir wollen aber zunächst annehmen, dass die der Lösung zugewandte Belegung der Doppelschicht nur Metallkationen, z. B. $Na^{\cdot}$-Ionen enthält. Diese Annahme wird z. B. für Kohle, die sich in einer $NaOH$-Lösung befindet, mit einer gewissen Annäherung zutreffen. Bezeichnen wir jetzt den Überschuss an Kationen und Anionen pro Quadratzentimeter der Oberfläche mit $\alpha_{Na^{\cdot}}$ bzw. $\alpha_{OH'}$, so gilt:

$$E = (-\alpha_{Na^{\cdot}} + \alpha_{OH'})F. \tag{1}$$

Um die Grössen $\alpha_{Na^{\cdot}}$ und $\alpha_{OH'}$ einzeln festzulegen, müssen wir noch die Lage der Trennungsfläche Kohle|Lösung genau fixieren. Dies soll dadurch geschehen, dass $\alpha_{OH'}$ gleich Null gesetzt wird. Unter dieser Voraussetzung erhält die Grösse $\alpha_{Na^{\cdot}}$ einen ganz bestimmten positiven Wert. Will man aber diesen Wert aus experimentellen Daten berechnen, so muss man in Betracht ziehen, dass bei der gegebenen Definition der Lage der Trennungsfläche nicht nur die Adsorption von $Na^{\cdot}$-Ionen, sondern auch die des Lösungsmittels zu berücksichtigen ist. Weiter unten werden wir auseinandersetzen, auf welche Weise diese Grösse ermittelt wurde. Hier wollen wir aber zunächst darauf hinweisen, dass im Falle verdünnter Lösungen die Adsorption des Lösungsmittels nur einen geringen Einfluss auf die Zusammensetzung der Lösung hat, so dass die Grösse $\alpha_{Na^{\cdot}}$ aus der Veränderung der Konzentration der Lösung ohne jegliche Korrekturen berechnet werden kann. (Es wird dabei noch vorausgesetzt, dass die Grösse $\alpha_{Na^{\cdot}}$ ihrerseits einen nicht zu kleinen Wert hat, dass wir uns also nicht in der unmittelbaren Nähe des Nullpunktes der Ladung der Kohlenoberfläche befinden.) In diesem Falle kann Gleichung (1) vereinfacht geschrieben werden:

$$E = -\alpha_{Na^{\cdot}} F. \tag{1a}$$

Der absolute Wert von $\frac{E}{F}$ ist also der Menge der $Na^{\cdot}$-Ionen gleich, die pro Quadratzentimeter der Kohlenoberfläche adsorbiert werden. Wir wollen jetzt die Zusammensetzung der Lösung verändern, und zwar so, dass die Ladung der Oberfläche ihrem Absolutwert nach grösser wird. Dies geschieht, wenn man entweder das p_H der Lösung, oder bei unveränderlicher Alkalinität der Lösung die Gesamtionenkonzentration vergrössert. Im ersten Falle ist das An-

wachsen der Ladung durch die Veränderung der Potentialdifferenz zwischen Lösung und Kohle bedingt, im zweiten Falle steigt aber bei unveränderlicher Potentialdifferenz die Kapazität der Doppelschicht, wie z. B. aus der bekannten Theorie von STERN[1]) folgt.

Bezeichnen wir mit ΔE und $\Delta a_{Na^{\cdot}}$ die Beträge, um die sich die Grössen E und $a_{Na^{\cdot}}$ dabei verändern, so gilt nach (1a):

$$\Delta ES = -\Delta a_{Na^{\cdot}} \cdot FS.$$

Die Menge $Na^{\cdot}$-Ionen, die aus der Lösung verschwinden, ist also gleich $-\frac{1}{F}\Delta ES$. Damit die Ladung der Oberfläche sich verändern kann, muss eine entsprechende Menge von gasförmigem Wasserstoff an der Kohlenoberfläche in den Ionenzustand übergehen und auf diese Weise der Oberfläche negative Ladungen erteilen. Nehmen wir an, dass zwischen Kohle und gasförmigem Wasserstoff ein Gleichgewicht besteht, und dass die Menge des von der Kohle im gewöhnlichen Sinne adsorbierten Wasserstoffs sich nicht ändert, so müssen während des Ladungsvorgangs $-\frac{1}{F}\Delta ES$ Grammäquivalente gasförmigen Wasserstoffs verschwinden. Die $H^{\cdot}$-Ionen, welche dabei in Lösung gehen, treten an Stelle der $Na^{\cdot}$-Ionen, die aus der Lösung ausscheiden. In einer alkalischen Lösung neutralisieren sie eine äquivalente Menge von OH'-Ionen; man kann aber auch sonst die Einführung von $H^{\cdot}$-Ionen in die Lösung mit einem Verschwinden von OH'-Ionen gleichsetzen[2]).

Mit anderen Worten, wird die negative Ladung der Kohlenoberfläche vergrössert, so verschwindet aus der Lösung $NaOH$ und aus der Gasphase eine äquivalente Menge von Wasserstoff.

Enthält die äussere Belegung der Doppelschicht im Anfangszustand eine gewisse Menge von $H^{\cdot}$-Ionen, so werden diese bei Zugabe von $NaOH$ oder eines Na-Salzes zur Lösung durch $Na^{\cdot}$-Ionen ersetzt. In diesem Falle wird man auch eine Adsorption von $NaOH$ aus der Lösung beobachten, die aber keinen Verbrauch von gasförmigem H_2 mit sich bringt. Im allgemeinen muss also die Menge von H_2, die während des Adsorptionsvorgangs verbraucht wird, kleiner sein, als es einer Äquivalenz mit der adsorbierten Alkalimenge entsprechen

[1]) STERN, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924. [2]) Im Falle von konzentrierten Lösungen muss man allerdings berücksichtigen, welche Veränderung der Menge des Lösungsmittels während des Adsorptionsvorgangs in Wirklichkeit stattfindet (siehe weiter unten im experimentellen Teil).

würde; die Differenz entspricht der Menge von $H^{\cdot}$-Ionen, die im Anfangszustand in der Doppelschicht schon anwesend waren und dann durch $Na^{\cdot}$ ersetzt werden. Diese Beziehungen gelten allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die Menge von Wasserstoff, welcher in Form von Neutralmolekülen oder Atomen an der Kohlenoberfläche adsorbiert wird, von E unabhängig ist.

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die Bestimmung der Grösse $\alpha_{Na^{\cdot}}$ im Falle von konzentrierteren Lösungen eine Berücksichtigung der Adsorption des Lösungsmittels erfordert. Im experimentellen Teil sind die Einzelheiten der von uns durchgeführten Berechnung wiedergegeben; hier wollen wir nur auf ihre Grundlagen eingehen.

Wie wir in den vorangehenden Arbeiten gezeigt haben, ist aktivierte Kohle in einer Sauerstoffatmosphäre positiv geladen; es steht hiermit in Übereinstimmung, dass, wie es von MILLER[1]) gefunden wurde, in Sauerstoff Kohle Alkali negativ adsorbiert. Aus der beobachteten Vergrösserung der Alkalikonzentration kann man die positive Adsorption von Wasser berechnen, wenn man $\alpha_{Na^{\cdot}}$ gleich Null setzt, d. h. wenn man annimmt, dass die Menge von $Na^{\cdot}$-Ionen in der Lösung während des Adsorptionsvorgangs nicht verändert wird, und dass also die gesamte Veränderung der Konzentration durch die Adsorption des Lösungsmittels bedingt ist. Die Annahme $\alpha_{Na^{\cdot}} = 0$ definiert nun die Lage der Trennungsfläche Kohle Lösung in diesem Falle ganz in derselben Weise, wie im Falle der mit Wasserstoff beladenen Kohle die Annahme $\alpha_{OH'} = 0$. In der Tat muss die Verteilung von $Na^{\cdot}$-Ionen in der Nähe einer positiv geladenen Fläche der Verteilung von OH'-Ionen in der Nähe einer negativ geladenen Fläche vollkommen ähnlich sein. Wir hielten es daher für möglich, die Grösse der adsorbierten Wassermenge, die aus Versuchen über negative Adsorption von Alkali in einer Sauerstoffatmosphäre ermittelt wurde, zur Korrektion der beobachteten Werte der Alkaliadsorption in einer H_2-Atmosphäre zu verwenden. Dabei wurden noch einige zusätzliche Korrektionsglieder eingeführt, welche im experimentellen Teil angegeben sind. Da aber diese Berechnung auf Annahmen beruht, die nur eine gewisse Näherung darstellen, so sind die aus Adsorptionsversuchen ermittelten Werte der Ladung der Kohlenoberfläche im Falle von konzentrierteren Lösungen, wo der Einfluss der Korrektionsglieder gross wird, sicher ungenau. Bei Konzentrationen unterhalb

[1]) MILLER, J. Am. chem. Soc. **47**, 1270. 1925.

0·1 norm. kann der Einfluss der Adsorption des Lösungsmittels vernachlässigt werden und diese Fehlerquellen fallen weg.

Erscheinungen, die denen in dieser Abhandlung beschriebenen analog sind, müssen auch bei der Adsorption von Säuren in Gegenwart von O_2 beobachtet werden. Die Untersuchung des Gleichgewichts zwischen adsorbierender Kohle und der Gasatmosphäre ist aber im Falle von Sauerstoff durch die Autoxydierbarkeit der Kohle erschwert und soll in einer besonderen Arbeit durchgeführt werden.

II. Experimenteller Teil.

1. Gasversuche. Zur Untersuchung dieser Erscheinungen diente der in Fig. 1 abgebildete Apparat. Die Versuchsmethodik war die folgende. In das Kölbchen A wurden eine gewogene Menge platinierter

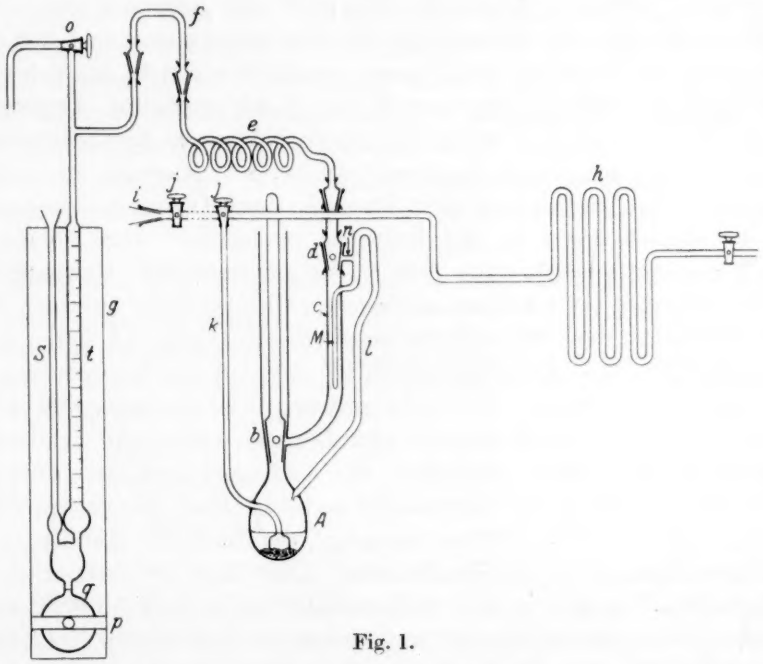


Fig. 1.

Kohle (mit 0·3 % *Pt*) und 3 cm³ destilliertes Wasser gegeben. Dann wurde der Hahn b geschlossen und in die Bürette c 2 cm³ Natronlauge eingegossen. Die Konzentration der Natronlauge wurde so gewählt, dass nach Verdünnung mit der Flüssigkeit in A die gewünschte Endkonzentration erhalten wurde. Die Bürette c war mit Hilfe des

Schliffs d und der Kapillaren e und f mit der Gasbürette verbunden. Der Wasserstoff trat in den Apparat durch die Glasschlange h, den Schliff i und den Hahn j ein, und strömte bei geschlossenem Rohre n durch die Gasbürette g und den Hahn o aus. Der ganze Apparat war auf einer Schüttelvorrichtung so befestigt, dass sein rechter Teil in den Thermostaten eintauchte, während sein linker Teil sich ausserhalb des Thermostaten befand. Durch die Glasschlange h und den Schliff i war eine bewegliche Verbindung mit dem Wasserstoffentwickler gesichert. Nach der Sättigung mit Wasserstoff, die etwa 3 bis 4 Stunden dauerte, schloss man die Hähne j und o und setzte durch Drehung des Schliffs d die Bürette mit den anderen Teilen des Apparats in Verbindung, so dass in dem ganzen System sich der gleiche Gasdruck einstellte. Mit der Schraube p, welche auf einen Gummiball q drückte, wurde das Wasser in den Röhren s und t auf gleiches Niveau, und demzufolge das Gas im Apparat auf Atmosphärendruck gebracht. Der Apparat wurde geschüttelt, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Kohle einstellte. Letzteres zeigte sich durch die Unveränderlichkeit des Niveaus in der Gasbürette. Das Volumen des ganzen Systems war 33 cm^3. Nachdem das Gasvolumen 3 Stunden konstant blieb, liess man durch Öffnen des Hahnes b die Flüssigkeit aus c in das Kölbchen A fliessen. Das Volumen des Wasserstoffs wurde dann jede $^1/_2$ Stunde abgelesen. Gewöhnlich stellte sich nach 2 bis 3 Stunden ein neues Gleichgewicht zwischen H_2 und Kohle ein. Bei dem erforderlichen Genauigkeitsgrad waren die Veränderungen des Atmosphärendrucks während der Versuchsdauer von grosser Bedeutung. Um nicht gezwungen zu sein bei jeder Ablesung eine Barometerkorrektur einzuführen, wurde ein Kontrollapparat gebaut, der es gestattete, die Veränderungen des Druckes während des Verlaufs des Experiments zu beobachten. Dieser Apparat bestand aus einer luftgefüllten Glaskugel, die durch ein Kapillarrohr mit einer Gasbürette verbunden war. Die Glaskugel befand sich während des Versuchs in dem Thermostaten neben dem Adsorptionsgefäss. Vor Beginn des Experiments wurde die Luft in dem Kontrollapparat auf Atmosphärendruck gebracht und das Niveau des Wassers in der Gasbürette abgelesen. Sollte jetzt nach einiger Zeit das Wasserstoffvolumen bestimmt werden, so wurde das Gas im Kontrollapparat auf das ursprüngliche Volumen gebracht. Die Differenz zwischen den Wassersäulen in der geschlossenen und in der offenen Röhre der Bürette zeigte die Veränderung des atmosphärischen Druckes an,

welche bei der Ablesung des Gasvolumens berücksichtigt wurde. Die Ergebnisse des Experiments sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die angegebenen Endkonzentrationen bestimmten wir für verdünnte Lösungen unmittelbar aus Adsorptionsversuchen[1]), die bei demselben Mengenverhältnis zwischen Kohle und Lösung ausgeführt wurden. Für die konzentrierteren Lösungen ist es zweckmässig bei der Bestimmung der Adsorption von Alkali ein anderes Verhältnis zwischen den Mengen von Kohle und Lösung zu nehmen; in diesem Falle wurden die Endkonzentrationen durch Extrapolation mit Hilfe der Isotherme der Alkaliadsorption erhalten. Bei der Bestimmung des Wasserstoffvolumens wurde noch eine die Tension des Wasserdampfes berücksichtigende Korrektur eingeführt. War die Konzentration der Lösung, die in A nach Zugabe der Flüssigkeit aus c entstand, sehr gross, so musste man noch den Einfluss der durch diese Zugabe bedingten Änderung der Tension des Wasserdampfes auf das Gasvolumen berücksichtigen. Dieser Effekt wurde in einem blinden Versuch (in Abwesenheit von Kohle) ermittelt und eine entsprechende Korrektur an der während des eigentlichen Versuchs beobachteten Änderung des H_2-Volumens angebracht. In der Tabelle 1 musste diese Korrektur übrigens nur im Falle des zuletzt angeführten Versuchs in Anwendung treten.

Tabelle 1.

Endkonzentration des Alkalis (in Molen pro Kilogramm Lösung)	Menge Wasserstoff in Kubikzentimeter, die bei der Adsorption des Alkalis pro Gramm Kohle verschwindet, reduziert auf 760 mm Druck und 0° C
0·0001	0·20
0·0014	1·20
0·0201	2·40
0·354 (interpoliert)	3·32
1·101	3·70
2·71 (interpoliert)	4·06

2. Die Bestimmung der Alkaliadsorption. Die Adsorption des Alkalis aus verdünnten Lösungen wurde in dem in der ersten Arbeit dieser Reihe beschriebenen Apparat bestimmt. Für höhere Konzentrationen empfiehlt es sich, geringere Mengen Flüssigkeit pro Gramm Kohle zu nehmen, um genauere Resultate zu erhalten. Hierbei ist es unzweckmässig die Flüssigkeit in dem loc. cit. beschriebenen Apparat zu schütteln, weil der grösste Teil der Kohle an den Gefässwänden haften bleibt. Infolgedessen kam für Adsorptionsversuche

[1]) Bruns und Frumkin, loc. cit., S. 146.

bei höheren Konzentrationen das auf Fig. 2 abgebildete Röhrchen A zur Verwendung. In dem seitlichen Kapillarrohr C war ein Frittenfilter aus Jenaer Glas eingeschmolzen. Die Kohle und die Flüssigkeit wurden in A durch a eingeführt. Dann wurde a mit einem Wasserstoffentwickler verbunden und der Wasserstoff 1 bis 2 Stunden durch das Rohr geleitet. Nach Sättigung mit H_2 wurden a und C zugeschmolzen und das ganze Gefäss 2 bis 3 Stunden geschüttelt.

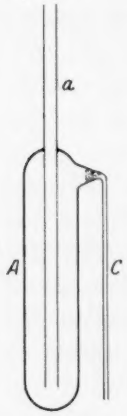


Fig. 2.

Um eine Probe der Flüssigkeit zu entnehmen, wurde das Röhrchen so gedreht, dass die ganze Menge der Kohle und die Flüssigkeit sich in der Nähe des Filters C sammelten. Das Gefäss wurde ein wenig erwärmt und das Ende des Kapillarrohres abgebrochen. Durch den Gasdruck wurde der grösste Teil der Flüssigkeit durch C abfiltriert, wobei die Kohle mit Luft nicht in Berührung kam. Bei der Bestimmung der negativen Adsorption von Alkali in Sauerstoff wurde die Kohle mit Natronlauge in ein Probierröhrchen eingeschmolzen, welches nach längerem Schütteln und Zentrifugieren geöffnet wurden.

Für die Bestimmung der Alkaliadsorption bei Konzentrationen, die über 0·4 norm. liegen, ist die Abmessung des Flüssigkeitsvolumens zu ungenau. Die Menge der analysierten Flüssigkeit wurde deshalb in diesem Falle immer durch Auswiegen bestimmt. Um die Menge der adsorbierten Natriumionen zu berechnen, muss man die adsorbierte Wassermenge berücksichtigen. Letztere kann man, wie in der Einleitung angedeutet wurde, aus der Grösse der negativen Adsorption des $Na^{\cdot}$-Ions durch Kohle in Gegenwart von Sauerstoff bestimmen. Wir wollen jetzt zeigen, wie die Rechnung durchgeführt wurde. Die Menge der Kohle sei 1 g und die der Lösung n g. Wir bezeichnen den Gehalt an $Na^{\cdot}$-Ionen, die durch Titration pro Gramm Lösung vor dem Adsorptionsversuch bestimmt wurden, durch m_1, und nach dem Schütteln mit Kohle durch m_2, und die adsorbierte Wassermenge durch y. Der Gesamtgehalt an $Na^{\cdot}$-Ionen in der Lösung vor dem Versuch ist gleich $m_1 n$, und da nach der Adsorption nur $n-y$ g Lösung zurückbleiben, so wird der Gehalt an $Na^{\cdot}$-Ionen gleich $m_2\,(n-y)$ sein. Wenn man annimmt, dass nur Wasser adsorbiert wird, die Menge von $Na^{\cdot}$-Ionen aber unverändert bleibt, so gilt: $m_1 n = m_2(n-y)$ und folglich

$$y = \frac{n\,(m_2 - m_1)}{m_2}. \qquad (2)$$

Da in verdünnten Lösungen diese Korrektur auf die adsorbierte Wassermenge keinen merklichen Einfluss auf die Berechnung der adsorbierten Menge von $Na^{\cdot}$-Ionen ausübt, so wurde sie nur für Konzentrationen über 0·05 norm. bestimmt.

Die Resultate der Berechnung von y nach (2) sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für diese Versuche wurden 3 cm^3 Lösung auf 1 g Kohle genommen.

Tabelle 2.

Endkonzentration des Alkalis (in Molen pro Kilogramm Lösung)	Adsorbierte Wassermenge in Gramm pro Gramm Kohle
0·39	0·0678
0·39	0·0770
1·15	0·0752
2·76	0·0684
2·75	0·0720

Im Mittel 0·0720.

Somit kann man in diesem Konzentrationsgebiet die adsorbierte Wassermenge als konstant betrachten. Aus einem Vergleich mit den Daten von MILLER[1]) folgt aber, dass in verdünnteren Lösungen diese Menge zunehmen muss.

Nachdem wir jetzt die Wassermenge, die 1 g Kohle adsorbiert, ermittelt haben, können wir die Menge von $Na^{\cdot}$-Ionen berechnen, welche durch Kohle in einer H_2-Atmosphäre adsorbiert werden. Bezeichnen wir wieder die Menge der Lösung pro Gramm Kohle durch n, den Gehalt an Millimolen $Na^{\cdot}$ pro Gramm Anfangslösung durch m_1, die adsorbierte Wassermenge wie oben durch y, und die adsorbierte Menge von $Na^{\cdot}$-Ionen durch $a_{Na^{\cdot}}$. Die Anfangslösung enthielt $m_1 n$ Millimole $Na^{\cdot}$. Wir wollen jetzt die Menge der Lösung nach dem Adsorptionsversuch ermitteln. Die Kohle adsorbiert aus der Lösung $a_{Na^{\cdot}}$-Millimole $Na^{\cdot}$ und eine äquivalente Menge von $H^{\cdot}$-Ionen geht in die Lösung. Daraus folgt, dass die Gewichtsabnahme der Lösung infolge der $Na^{\cdot}$-Ionenadsorption gleich 0·022 $a_{Na^{\cdot}}$ g ist.

Bei der Einführung der Korrektur für die adsorbierte Wassermenge muss man berücksichtigen, dass ein Teil des von der Kohle in einer Sauerstoffatmosphäre adsorbierten Wassers in Gegenwart von Wasserstoff durch $Na^{\cdot}$-Ionen verdrängt wird. Setzen wir den Radius eines $Na^{\cdot}$-Ions gleich $1{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ cm[2]), so bekommen wir für das Vo-

[1]) MILLER, loc. cit. [2]) WEBB, J. Am. chem. Soc. 48, 2580. 1926.

lumen eines Millimols $Na^{\cdot}$-Ionen in der Lösung den Wert 0·0085 cm³. Man muss also von y die Grösse $\alpha_{Na^{\cdot}} \cdot 0{\cdot}0085$ abziehen, um die durch 1 g Kohle in H_2-Atmosphäre adsorbierte Wassermenge zu erhalten. Das Gewicht der Lösung nach der Adsorption ist also

$$n - 0{\cdot}022\,\alpha_{Na^{\cdot}} - (y - 0{\cdot}0085\,\alpha_{Na^{\cdot}})$$

gleich. Wenn wir jetzt diesen Ausdruck mit m_2 multiplizieren und das Resultat von der Anfangsmenge $m_1 n$ abziehen, so erhalten wir die adsorbierte Menge $Na^{\cdot}$-Ionen

$$\alpha_{Na^{\cdot}} = m_1 n - m_2[n - 0{\cdot}022\,\alpha_{Na^{\cdot}} - (y - 0{\cdot}0085\,\alpha_{Na^{\cdot}})].$$

Daraus folgt:

$$\alpha_{Na^{\cdot}} = \frac{n(m_1 - m_2) + y m_2}{1 - 0{\cdot}0135\,m_2}. \qquad (3)$$

Nach dieser Formel wurden die in der Tabelle 3 unter b angegebenen Werte von $\alpha_{Na^{\cdot}}$ berechnet. Der Einfluss des Gliedes $0{\cdot}0135\,m_2$ fällt viel weniger ins Gewicht, als die Korrektur für die adsorbierte Wassermenge $y m_2$ und muss nur bei einer Konzentration oberhalb 1 norm. berücksichtigt werden. Um den Vergleich mit den Resultaten der unmittelbaren Bestimmung der verbrauchten Wasserstoffmenge zu erleichtern, wurden die Werte von $\alpha_{Na^{\cdot}}$ auf cm³ H_2 umgerechnet. In Tabelle 3 sind noch unter a die unkorrigierten Werte von $n(m_1 - m_2)$ ebenfalls in cm³ H_2 angeführt.

Tabelle 3.

Gewicht der Lösung	Gramm Kohle	Anfangskonzentration des Alkalis (in Molen pro Kilogramm Lösung)	Endkonzentration des Alkalis (in Molen pro Kilogramm Lösung)	a	b
5·00	0·5	0·0040	0·0001	0·44	0·44
5·00	0·5	0·0188	0·0014	1·95	1·95
5·00	0·5	0·0491	0·0201	3·25	3·25
5·01	0·5	0·0770	0·0441	3·69	3·70
3·03	1·0	0·3873	0·2700	3·99	4·21
5·25	0·5	1·1330	1·1015	3·69	4·65
2·27	1·0	2·7367	2·6225	2·90	5·20

Wie aus der Tabelle 3 ersichtlich ist, hat die Einführung der Korrekturen bei höheren Konzentrationen einen wesentlichen Einfluss auf die Berechnung der adsorbierten Menge. Eine graphische Darstellung der erhaltenen Resultate gibt Fig. 3.

Die unmittelbar beobachteten Werte der verbrauchten Wasserstoffmengen sind in Tabelle 4 noch einmal mit den aus den Adsorptionsversuchen berechneten Werten zusammengestellt.

Tabelle 4.

Endkonzentration des Alkalis	Adsorbierte Menge von $Na^{\cdot}$-Ionen in Kubikzentimetern H_2 ausgedrückt	Wasserstoffaufnahme auf 760 mm und 0° reduziert	Differenz zwischen den Werten der Spalte 2 und 3
0·0001	0·44	0·20	0·24
0·0014	1·95	1·20	0·75
0·0201	3·25	2·40	0·84
0·354 (interpoliert)	4·25 (interpoliert)	3·32	0·93
1·10	4·65	3·70	0·95
2·71 (interpoliert)	5·23 (interpoliert)	4·06	1·17

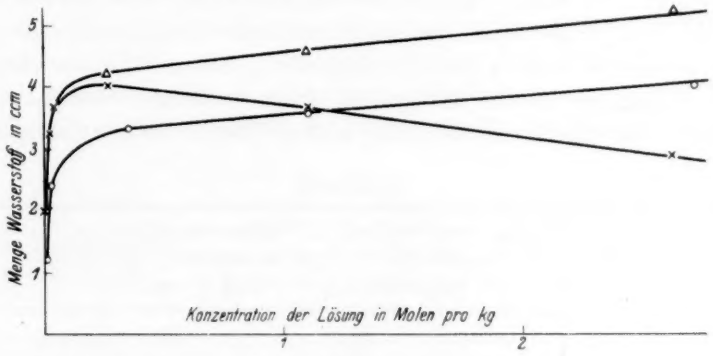


Fig. 3. Wasserstoffverbrauch während der Alkaliadsorption.
○ beobachtet; × berechnet aus der Alkaliadsorption nach Formel $\alpha_{Na^{\cdot}} = n(m_1 - m_2)$;
△ dasselbe, berechnet nach Gleichung (3).

Die Daten der Tabelle 4 zeigen, dass in verdünnten Lösungen die Adsorption der $Na^{\cdot}$-Ionen zum grossen Teil auf Kosten der in der Oberflächenschicht schon vorhandenen Wasserstoffionen geschieht, bei zunehmender Konzentration nimmt aber das Verhältnis dieses Anteils der adsorbierten Menge zur Gesamtmenge ab. Man könnte erwarten, dass die Differenz zwischen dem beobachteten und dem berechneten Wasserstoffverbrauch bei zunehmender Konzentration konstant wird. In der Tat zeigt Tabelle 4 im Konzentrationsgebiet von 0·0014 bis 1·10 eine annähernde Konstanz dieser Differenz. Der letzte Wert der Tabelle zeigt allerdings eine ziemlich starke Abweichung, was wohl mit der Ungenauigkeit der Berechnung der Grösse $\alpha_{Na^{\cdot}}$ in konzentrierten Lösungen im Zusammenhang steht. Als bedeutendste Fehlerquelle tritt hier neben der Unsicherheit in den eingeführten Korrektionsgliedern noch folgender Umstand hervor. Die Kohle, die

in das Adsorptionsgefäss vor der Sättigung mit H_2 eingeführt wird, enthält eine beträchtliche Menge adsorbierten Sauerstoff. Dieser wird bei der H_2-Behandlung zu Wasser reduziert, welches die Lösung verdünnt, wodurch eine zu grosse Alkaliadsorption vorgetäuscht werden kann. Die in der konzentriertesten Lösung beobachtete Abweichung liegt gerade in dieser Richtung.

3. Versuche mit neutralen und sauren Lösungen. Es wurden noch Versuche über Wasserstoffaufnahme bei der Zugabe von einer Neutralsalzlösung zur wasserstoffgesättigten Kohle angestellt. In dem Kölbchen *A* (Fig. 1) wurden wiederum 3 cm^3 destilliertes Wasser und 1 g Kohle, und in die Bürette 2 cm^3 einer etwa 5 norm. *NaCl*-Lösung eingeführt. Die Ansäuerung der Lösung wurde in einem Parallelversuch, wie es in der I. Mitteilung dieser Reihe beschrieben wird, bestimmt, und die adsorbierte Menge von $Na^{\cdot}$-Ionen daraus berechnet. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Adsorbierte Menge von $Na^{\cdot}$-Ionen in Kubikzentimeter H_2 pro Gramm Kohle umgerechnet	Wasserstoffaufnahme pro Gramm Kohle auf 760 mm und 0° reduziert
0·56	0·26

Zur Ergänzung der beschriebenen Versuche wurden noch Versuche über die Wechselwirkung zwischen Kohle und Schwefelsäure in einer Wasserstoffatmosphäre angestellt. Aus den in der Tabelle 6 zusammengestellten Resultaten sieht man, dass bei der Zugabe von verdünnter Schwefelsäure kein Wasserstoff frei wird. Bei Zugabe von konzentrierterer Säure beobachtet man dagegen eine Wasserstoffentwicklung.

Tabelle 6.

Endkonzentration der Säure	Entwickelte Menge H_2 pro Gramm Kohle auf 760 mm und 0° reduziert
0·40 norm.	0·00
1·00 „	0·03
4·00 „	0·24
10·00 „	1·45

In diesen Versuchen befand sich die Kohle vor der Säurezugabe in reinem Wasser und die Ladung der Doppelschicht war dementsprechend klein. Gibt man aber Säure zur Kohle, die vorher mit Wasserstoff in Natronlauge gesättigt war, und die also eine wesentlich grössere

Ladung trägt, so beobachtet man viel grössere Effekte, indem die Gesamtmenge des bei der Alkaliadsorption gebundenen H_2 jetzt frei wird. Wir haben einige Versuche dieser Art angestellt, wobei zunächst die bei der Alkaliadsorption verbrauchte Menge von Wasserstoff auf die beschriebene Weise bestimmt wurde. Dann führte man in die Bürette c Schwefelsäure ein. Ihre Konzentration war so berechnet, dass nach der Neutralisation des gesamten Alkalis im System eine etwa normale Säure hinterbleiben musste. Dann füllte man den ganzen Apparat wieder mit Wasserstoff. Nachdem die beim Öffnen des Apparats eingedrungene Luft verdrängt war, liess man durch Drehung des Hahnes die Säure zur Kohle fliessen und bestimmte die freiwerdende Menge H_2. Die Wasserstoffentwicklung bei der Desorption des Alkalis geht sehr schnell vor sich, wobei an den Kohlepartikelchen kleine Gasbläschen sichtbar werden, welche die gesamte Kohlenmenge aufschwemmen. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7.

Konzentration des Alkalis vor Säurezugabe	Kubikzentimeter H_2 verbraucht bei der Adsorption von Alkali pro Gramm Kohle	Kubikzentimeter H_2 bei Säurezugabe pro Gramm Kohle in Freiheit gesetzt
0·02 norm.	1·85	1·86
0·13 „	3·04	2·93

Beim Vergleich der Zahlen der zweiten und dritten Spalte der Tabelle 7 muss man berücksichtigen, dass bei Zugabe von Säure zu Kohle, die mit H_2 in reinem Wasser gesättigt war, pro Gramm Kohle etwa 0·03 cm^3 H_2 frei werden, wenn die Endkonzentration der Säure denselben Wert erreicht, wie in den Versuchen der Tabelle 7 (etwa normal). Zieht man diese Grösse von den Zahlen der dritten Spalte der Tabelle 7 ab, so bekommt man für die Menge H_2, die bei der Desorption des Alkalis entwickelt werden, die Werte 1·83 und 2·90 cm^3.

Die Übereinstimmung zwischen den bei der Alkaliadsorption verschwundenen und bei der Desorption frei werdenden Mengen H_2 ist also eine recht befriedigende.

III. Die Zusammensetzung der Doppelschicht an der Oberfläche einer Wasserstoffelektrode.

Die im experimentellen Teil dieser Arbeit angegebenen Versuchsresultate sind als eine Bestätigung der Vorstellungen zu betrachten, die in der Einleitung entwickelt werden. Sie geben auch ein anschau-

liches Bild von dem Zustandekommen eines Potentialsprungs an der Oberfläche einer gewöhnlichen Wasserstoffelektrode, da die Adsorptionsvorgänge, die in Elektrolytlösungen mit Platinschwarz beobachtet werden, den Vorgängen an platinierter Kohle vollkommen analog sind, wie es aus den Arbeiten von FRUMKIN und DONDE[1]) und KOLTHOFF und KAMEDA[2]) folgt. Wir schliessen daraus, dass die Ausbildung einer Doppelschicht an der Oberfläche einer gewöhnlichen Wasserstoffelektrode (platiniertes *Pt*) mit dem Verbrauch einer gewissen Menge von gasförmigem Wasserstoff verbunden ist, welcher in den Ionenzustand übergeht. Die $H^{\cdot}$-Ionen, die dabei entstehen, können je nach der Zusammensetzung der Lösung in der äusseren Belegung der Doppelschicht bleiben oder durch andere aus der Lösung stammende Ionen ersetzt werden.

Vor kurzem haben RIDEAL und BOWDEN[3]) eine Theorie entwickelt, derzufolge die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Wasserstoffelektrode durch eine Schicht orientierter Dipole bedingt wird. Diese bestehen nach RIDEAL und BOWDEN aus zwei *H*-Ionen, einem negativen mit der Elektrode verbundenen, und einem positiven, der Lösung zugewandten. Unsere Versuche zeigen aber einerseits, dass die $H^{\cdot}$-Kationen, die in der äusseren Belegung der Doppelschicht enthalten sind, auch durch andere Kationen ersetzt werden können, und andererseits, dass die Kapazität der Doppelschicht und also auch der mittlere Abstand zwischen den entgegengesetzten Ladungen in der Doppelschicht von der Konzentration der Lösung abhängt. Letzteres folgt z. B. aus der Tatsache, dass gasförmiger Wasserstoff verschwindet, die Ladung also anwächst, wenn ein Neutralsalz zur Kohle zugegeben wird. Diese Beobachtungen scheinen uns mit der Theorie der englischen Autoren schwer vereinbar zu sein.

Aus unseren Versuchen können noch folgende Schlüsse hinsichtlich des Baues der Doppelschicht gezogen werden.

1. Saure Lösungen. Setzt man verdünnte Säure zu platinierter Kohle nachdem diese mit Wasserstoff in reinem Wasser gesättigt wurde, so wird gasförmiger Wasserstoff weder verbraucht, noch in Freiheit gesetzt, die Ladung der Oberfläche bleibt also unverändert. Da infolge der hydrolytischen Adsorption von Alkali aus Salzspuren, die im Wasser vorhanden sind, die Reaktion der Flüssigkeit

[1]) FRUMKIN und DONDE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1811. 1927. [2]) KOLTHOFF und KAMEDA, J. Am. chem. Soc. **51**, 2888. 1929. [3]) RIDEAL und BOWDEN, Pr. Roy. Soc. (A) **120**, 50. 1928. BOWDEN, Pr. Roy. Soc. (A) **125**, 446. 1929.

auch vor dem Säurezusatz schon eine schwach saure ist, so kann dieses Resultat auch in der folgenden Weise formuliert werden: die Ladung der Kohlenoberfläche in verdünnter Säure ist von der Konzentration der Säure unabhängig. Dieser Schluss kann aus der Theorie der Adsorption an einer geladenen Oberfläche gezogen werden, wenn man nur annimmt, dass bei den in Betracht kommenden Säurekonzentrationen die Kohle noch nicht umgeladen wird und eine genügend hohe negative Ladung behält. In der Tat wurde es schon vor längerer Zeit von einem von uns[1]) an Hand der Adsorptionsformel von GIBBS gezeigt, dass die Oberflächenspannung und folglich auch die Ladung einer negativ geladenen Oberfläche E Funktionen der Grösse $\varphi + \frac{RT}{F} \log c$ sind:

$$E = f(\varphi + \frac{RT}{F} \log c), \tag{4}$$

wobei φ die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Elektrode und c die Totalionenkonzentration der Lösung bedeutet.

Nun bleibt im Falle einer Wasserstoffelektrode bei Veränderung der Säurekonzentration in einer Lösung, die keine anderen Elektrolyte enthält, die Grösse $\varphi + \frac{RT}{F} \log c$ konstant, und es muss also auch E einen konstanten Wert behalten. Das Anwachsen der Ladung, das durch die Vergrösserung der Totalionenkonzentration und folglich der Kapazität der Doppelschicht hervorgerufen wird, wird durch den Einfluss der Verminderung der Potentialdifferenz φ unter diesen Umständen gerade kompensiert.

Diese Verhältnisse sind denen analog, die man im Falle eines Zn-Amalgams in einer $ZnSO_4$-Lösung beobachtet[2]).

Die Ableitung der Gleichung (4) setzt voraus, dass der Kationenüberschuss in der der Lösung zugewandten Belegung der Doppelschicht klein ist im Vergleich mit dem Verlust an Anionen. Dies kann an Hand der Theorie der diffusen Doppelschicht besonders anschaulich gezeigt werden. Für eine diffuse Doppelschicht gelten nämlich folgende Beziehungen:

$$\Gamma_A = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{RTDc}{2\pi}} \left(-1 + e^{-\frac{F\varphi}{2RT}}\right),$$

$$\Gamma_K = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{RTDc}{2\pi}} \left(-1 + e^{\frac{F\varphi}{2RT}}\right),$$

[1]) FRUMKIN, Phil. Mag. **40**, 378. 1920. Vgl. auch Ergebn. d. exakt. Naturw. **7**, 247. 1928. [2]) Phil. Mag. **40**, 380. 1920.

wo Γ_A und Γ_K den Anionen- bzw. den Kationenüberschuss pro Quadratzentimeter der Oberflächenschicht darstellen, und φ die von der Ionendoppelschicht herrührende Potentialdifferenz zwischen Lösung und Elektrode ist. Weiterhin gilt:

$$E = F(-\Gamma_K + \Gamma_A) = -\sqrt{\frac{RTDc}{2\pi}}\left(e^{\frac{F\varphi}{2RT}} - e^{-\frac{F\varphi}{2RT}}\right).$$

Ist $\varphi \gg \frac{2RT}{F}$, so haben wir $\left|\frac{\Gamma_K}{\Gamma_A}\right| \gg 1$ und

$$E = -\sqrt{\frac{RTD}{2\pi}}\, c^{1/2} e^{\frac{F\varphi}{2RT}} = -\sqrt{\frac{RTD}{2\pi}}\, e^{\frac{F}{2RT}\left(\varphi + \frac{RT}{F}\lg c\right)}.$$

Letztere Beziehung ist ein Sonderfall von Gleichung (4); in der Nähe des Nullpunktes der Ladung wird dagegen $\left|\frac{\Gamma_K}{\Gamma_A}\right| \sim 1$ und Gleichung (4) gilt nicht mehr. Das Abfallen der negativen Ladung bei Säurezusatz in der Nähe des Nullpunktes und insbesondere ein etwaiger Übergang von einer negativen Ladung zur positiven muss sich durch eine Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff kundgeben. Die Vergrösserung des Gasvolumens, die bei den Versuchen mit konzentrierteren Säuren beobachtet wurde, ist wohl auf diese Weise zu erklären. Aus den Kurven der Fig. 3 folgt, dass die Menge der $H^{\cdot}$-Ionen, die in der Oberflächenschicht von 1 g platinierter Kohle in reinem Wasser enthalten sind, etwa 1 cm^3 gasförmigem Wasserstoff entspricht. Da beim Übergang zu einer 10 norm. Säure pro Gramm Kohle 1·5 cm^3 H_2 entwickelt werden, so ist es anzunehmen, dass bei diesen Säurekonzentrationen die Kohlenoberfläche eine positive Ladung erhält. Der Nullpunkt der Ladung muss zwischen den Konzentrationen 4·0 und 10·0 norm. liegen. Die Möglichkeit, wasserstoffgesättigte Kohle bei höheren Säurekonzentrationen umzuladen, führt zu interessanten Schlüssen bezüglich des Verhaltens von entgaster Kohle in sauren Lösungen, die jetzt geprüft werden.

2. Alkalische Lösungen. Die $H^{\cdot}$-Ionen der Doppelschicht werden bei steigender Alkalinität der Lösung allmählich durch Metallkationen ersetzt und die Doppelschicht besteht dementsprechend in alkalischen Lösungen aus negativen Ladungen, die auf der Kohlenoberfläche liegen, und aus Metallkationen, die von letzteren angezogen werden. Es sei darauf hingewiesen, dass jedes Paar dieser Art, welches aus einem Elektron und einem Metallion besteht, einem Metallatom äquivalent ist, und in diesem Sinne sind wir zu der Behauptung ge-

rechtfertigt, dass Wasserstoff aus einer alkalischen Lösung eine gewisse Menge von Metall in der Oberflächenschicht reduziert; wird nun Säure zugesetzt, so geht das Metall wieder in Lösung und eine äquivalente Wasserstoffmenge wird in Freiheit gesetzt. Die erwähnte „Reduktion" würde bis zu Ende verlaufen, wenn man die Kohle samt der Oberflächenschicht von der Lösung abtrennen könnte; auf diese Weise würde man eine Substanz erhalten, die mit dem Produkt der Adsorption einer gewissen Menge von Alkalimetalldämpfen auf der Kohlenoberfläche identisch sein müsste.

IV. Thermodynamische Beziehungen.

Wir möchten noch bemerken, dass die Existenz der in dieser Arbeit beschriebenen „Gaseffekte" rein thermodynamisch und unabhängig von jeglicher Theorie mit der Beeinflussbarkeit der Adsorption von Elektrolyten durch die Natur der Gasbeladung verknüpft werden kann, wenigstens soweit unsere Systeme als sich im Gleichgewicht befindende behandeln lassen. Wir wollen dabei voraussetzen, dass die Kohle sich in einer Lösung von konstanter Totalionenkonzentration, aber wechselndem p_H befindet, z. B. in einer konzentrierteren $NaCl$-Lösung, der kleine Mengen $NaOH$ hinzugefügt werden. Diese Voraussetzung entspricht nicht unseren Versuchsbedingungen, macht aber die rechnerische Behandlung viel übersichtlicher; eine analoge Behandlung anderer Fälle würde übrigens prinzipiell nichts Neues ergeben. Bezeichnen wir mit γ die Oberflächenspannung der Kohlenoberfläche, mit Γ_{H_2}, $\Gamma_{OH'}$, $\Gamma_{Na'}$ und $\Gamma_{Cl'}$ die Mengen (in Molen) der verschiedenen Komponenten unseres Systems, welche aus den Volumphasen verschwinden, wenn die Oberfläche auf 1 cm² vergrössert wird, und mit μ_{H_2}, $\mu_{OH'}$, $\mu_{Na'}$ und $\mu_{Cl'}$ die entsprechenden thermodynamischen Potentiale, so gilt bekanntlich nach GIBBS[1]) (Γ_{H_2O} wird gleich Null gesetzt):

$$d\gamma = -\Gamma_{H_2} d\mu_{H_2} - \Gamma_{OH'} d\mu_{OH'} - \Gamma_{Na'} d\mu_{Na'} - \Gamma_{Cl'} d\mu_{Cl'}$$

oder da in unserem Falle $d\mu_{Na'} = d\mu_{Cl'} = 0$ ist:

$$d\gamma = -\Gamma_{H_2} d\mu_{H_2} - \Gamma_{OH'} d\mu_{OH'}. \tag{5}$$

Aus (5) folgt:

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{H_2}}{\partial \mu_{OH'}}\right)_{\mu_{H_2}} = \left(\frac{\partial \Gamma_{OH'}}{\partial \mu_{H_2}}\right)_{\mu_{OH'}}. \tag{6}$$

Es folgt aus Gleichung (6), dass, wenn die Alkaliadsorption durch die Sättigung der Kohle mit Wasserstoff begünstigt wird, bei der Zu-

[1]) GIBBS, Equilibrium of heterogeneous substances, Gleichung (508).

nahme der Alkalinität der Lösung auch eine gewisse Menge von gasförmigem Wasserstoff verschwinden muss. Eine stöchiometrische Beziehung lässt sich ableiten, wenn man voraussetzt, dass die Alkaliadsorption bei den angegebenen Bedingungen (konstante Totalionenkonzentration) nur noch von der Potentialdifferenz φ abhängt. Unter dieser Voraussetzung gilt nämlich:

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{OH'}}{\partial \mu_{H_2}}\right)_{\mu_{OH'}} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Gamma_{OH'}}{\partial \mu_{OH'}}\right)_{\mu_{H_2}}, \tag{7}$$

da

$$\frac{1}{2} d\mu_{H_2} + d\mu_{OH'} = F d\varphi.$$

Aus (6) und (7) folgt

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{H_2}}{\partial \mu_{OH'}}\right)_{\mu_{H_2}} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Gamma_{OH'}}{\partial \mu_{OH'}}\right)_{\mu_{H_2}}$$

und

$$\frac{\partial (2\Gamma_{H_2} - \Gamma_{OH'})}{\partial \mu_{OH'}} = 0.$$

Die Grösse $2\Gamma_{H_2} - \Gamma_{OH'}$ bleibt also bei der Änderung der Alkalinität der Lösung konstant; mit anderen Worten, die Menge Alkali, die adsorbiert wird, ist der Menge Wasserstoff äquivalent, welcher aus der Gasphase verschwindet.

V. Der Mechanismus der Alkaliadsorption in einer Kohlenoxydatmosphäre.

Die Bestimmung des Wasserstoffverbrauchs gibt uns nur die Vergrösserung der Ladung der Doppelschicht beim Zufügen einer alkalischen Lösung an. Die Gesamtmenge des Wasserstoffs, welche bei der Ausbildung der Doppelschicht in den Ionenzustand übergeht, kann aus den im experimentellen Teil beschriebenen Versuchen nicht unmittelbar berechnet werden. Im Falle der Adsorption in Gegenwart von Kohlenoxyd kann aber das analoge Problem vollständig gelöst werden. Diese Adsorptionserscheinungen sind in unserem Laboratorium von Bruns und Zarubina untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden demnächst veröffentlicht werden. Hier wollen wir nur einige Resultate anführen, um sie mit den Ergebnissen der Wasserstoffversuche zu vergleichen.

Die Untersuchung von Bruns und Zarubina zeigte, dass in einer Kohlenoxydatmosphäre platinierte Kohle $Na^{\cdot}$-Ionen adsorbiert, und folglich in einer alkalischen Lösung negativ geladen ist, wenn auch

diese Ladung kleiner ist als die Ladung, welche die Kohle in der gleichen Lösung in einer H_2-Atmosphäre annimmt.

Den Mechanismus dieser Adsorption kann man deuten, wenn man annimmt, dass das Kohlenoxyd in Gegenwart von Platin unter Bildung von Wasserstoff mit Wasser reagiert:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2;$$

letzterer ladet die Kohle auf, wie oben beschrieben wurde. Man kann auch annehmen, dass CO ohne Zwischenstufen aus der $NaOH$-Lösung OH'-Ionen aufnimmt, wobei die Oberfläche negativ geladen wird:

$$CO + 2Na^{\cdot} + 2OH' = CO_2 + H_2O + 2Na^{\cdot} + 2\ominus.$$

In beiden Fällen muss bei der Aufladung der Oberfläche eine der Oberflächenladung äquivalente Menge CO_2 aus CO entstehen. Die Oberflächenladung kann aber aus der Adsorption von $Na^{\cdot}$-Ionen aus einer verdünnten alkalischen Lösung bestimmt werden.

Um diesen Schluss zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt.

Platinierte Kohle wurde im Hochvakuum auf 1000° während 5 bis 6 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in das Gefäss mit Kohle CO und eine mit CO gesättigte Natriumhydroxydlösung hinzugegeben. Der Gehalt an $Na^{\cdot}$-Ionen und CO_2 in der $NaOH$-Lösung war vor dem Versuch sorgfältig bestimmt worden. Dieselben Bestimmungen wurden nach der Adsorption ausgeführt. Aus den Daten der Tabelle 8 folgt, dass in den Grenzen der Versuchsgenauigkeit die Menge der adsorbierten $Na^{\cdot}$-Ionen und die des entstehenden CO_2 einander äquivalent sind.

In jedem Experiment kamen 10 cm^3 0·05 norm. $NaOH$-Lösung und 1 g Kohle zur Verwendung.

Tabelle 8.

Milliäquivalente Alkali adsorbiert pro Gramm Kohle	Milliäquivalente CO_2
0·0560	0·0530
0·0514	0·0512

Bekanntlich hat Wieland[1]) festgestellt, dass unter der Einwirkung von Palladium in Wasser gelöstes CO in CO_2 unter Wasserstoffentwicklung übergeht. Dieser Vorgang ist dem von uns beobachteten

[1]) Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 679. 1912.

nahe verwandt; nur ist das negative Potential, das CO platinierter Kohle erteilt, so niedrig, dass eine Entwicklung von gasförmigem H_2 nicht in Betracht kommt. Die Oxydation von CO zu CO_2 geht daher in unserem Falle nur so weit, als es die Aufnahmefähigkeit der Oberflächenschicht für negative Ladungen erlaubt.

VI. Über Alkaliadsorption an Sauerstoffkohle.

Wir glauben, dass der Mechanismus der Adsorption von Alkali an Kohle, die mit Wasserstoff gesättigt ist, durch diese Untersuchung sowie durch unsere früheren Arbeiten genügend aufgeklärt ist. Nun haben H. KRUYT und G. KADT[1]) gezeigt, dass bei hoher Temperatur aktivierte Kohle, die in einer Sauerstoffatmosphäre kein Alkali adsorbiert (MILLERsche Kohle), die Fähigkeit zur Alkaliadsorption erlangt, wenn sie kurze Zeit in Gegenwart von Sauerstoff auf einige hundert Grad erhitzt wird. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Alkaliadsorption, welche an Kohle, die bei niedriger Temperatur aktiviert wurde, beobachtet wird[2]), zu derselben Gruppe von Erscheinungen gehört. Obgleich die Frage nach der Natur dieses Adsorptionsvorgangs mit dem Thema dieses Teils unserer Arbeit nicht unmittelbar zusammenhängt, möchten wir doch hier kurz auseinandersetzen, wie sich diese Erscheinungen in den Rahmen der „Gaselektroden"-Theorie einfügen lassen.

Im Falle der MILLERschen Kohle, die kein Alkali adsorbiert, nehmen wir an, dass in Gegenwart von Sauerstoff die Doppelschicht in einer alkalischen Lösung aus positiven Ladungen, die sich auf der Kohlenoberfläche befinden, und aus OH'-Ionen, welche aus der Lösung elektrostatisch angezogen werden, besteht. Unter diesen Voraussetzungen ist der Überschuss an OH'-Ionen kleiner als die Menge von positiven Ladungen auf der Kohlenoberfläche, da in der äusseren Belegung gleichzeitig ein Defizit an Kationen besteht (negative Adsorption von Alkali). Die Verhältnisse liegen so wie im Falle einer positiv geladenen Hg-Oberfläche in einer Na_2SO_4-Lösung. Ganz andere Erscheinungen muss man aber beobachten, wenn das Anion nicht nur elektrostatisch, sondern auch spezifisch adsorbiert wird, wie etwa im Falle von Hg in einer KJ-Lösung. Die Oberflächenschicht enthält dann mehr Anionen, als es zur Kompensation der positiven Ladungen

[1]) H. KRUYT und G. KADT, Koll. Z. **47**, 44. 1929. G. KADT, Diss. Utrecht 1929.

[2]) OGAWA, Bioch. Z. **161**, 275. 1925. KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. **46**, 549. 1927. LANDT und BHARGAVI, Z. Ver. Zuckerind. **79**, 770. 1929.

der Elektrodenoberfläche nötig wäre, und zieht aus der Lösung noch eine gewisse Menge von Kationen an. Im Grenzfalle kann man von der Entstehung einer bestimmten chemischen Verbindung, nämlich eines komplexen Anions mit einem positiven Zentralatom an der Oberfläche sprechen. Von diesem Standpunkt aus ist die spezifische Adsorption von J' aus KJ an einer Hg-Oberfläche der Bildung des komplexen Anions HgJ_4'' in einer homogenen Lösung nahe verwandt. Es scheint nun, dass im Falle einer mit O_2 gesättigten Kohlenoberfläche in einer alkalischen Lösung beide Formen der Oberflächenschicht möglich sind: elektrostatische Adsorption von OH'-Ionen, also negative Adsorption von Alkali im Falle der MILLERschen Kohle und Bildung chemischer Oberflächenkomplexe von saurem Charakter, also positive Adsorption von Alkali im Falle der Kohle von KRUYT und KADT. Über die Natur des Übergangs von der ersten Form zur zweiten, die mit der Entstehung einer beständigeren Bindung zwischen Sauerstoff und Kohle verknüpft sein muss, ist zur Zeit noch nichts bekannt; es folgt aber aus den Versuchen von KOLTHOFF und KAMEDA[1]), dass ähnliche Erscheinungen auch an Platinschwarz beobachtet werden. In diesem Falle verläuft aber der Übergang zur sauren Oxydationsform viel schneller, so dass eine Alkaliadsorption in Gegenwart von Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur stets beobachtet wird. Saure Oxydationsprodukte vom Typus $H_2Pt(OH)_6$ sind insbesondere in Platinsolen enthalten, wie durch die Untersuchungen von PENNYCUICK[2]) nachgewiesen wurde. Es scheint uns sehr wahrscheinlich zu sein, dass die bekannte zeitliche Veränderung des Potentials einer mit O_2 gesättigten Pt-Elektrode mit dem Übergang unbeständiger Oberflächenoxyde in beständigere saure Formen verknüpft ist.

VII. Zusammenfassung.

Die wesentlichsten Resultate dieser Arbeit können wie folgt zusammengefasst werden.

Die Ausbildung einer Doppelschicht an der Oberfläche von platinierter und mit Wasserstoff gesättigter Kohle ist mit einem Verbrauch von gasförmigem Wasserstoff verbunden. Letzterer geht dabei in Form von $H^{\cdot}$-Ionen in die Lösung, so dass die Oberfläche der Kohle sich negativ auflädt und Kationen aus der Lösung anzieht. Zufolge

[1]) KOLTHOFF und KAMEDA, J. Am. chem. Soc. **51**, 2888. 1929. [2]) PENNYCUICK, Koll. Z. **49**, 407. 1929.

davon verschwindet ein gewisses Volumen Wasserstoff, wenn Alkali von platinierter Kohle in einer H_2-Atmosphäre adsorbiert wird. Dieser Wasserstoff wird bei der Desorption des Alkalis bei Säurezugabe wieder in Freiheit gesetzt.

Die erhaltenen Resultate deuten darauf hin, dass bei höheren Säurekonzentrationen eine Umkehr der Ladung von wasserstoffgesättigter Kohle möglich ist.

Bei der Adsorption von Kationen an der Oberfläche von platinierter Kohle, die mit CO gesättigt ist, geht eine der adsorbierten Kationenmenge äquivalente Menge CO in CO_2 über.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie. Laborat. f. physikal. Chemie.

Zur Frage der Einheitlichkeit des elektrokinetischen Potentials.

Von

Nathaniel Thon.

(Eingegangen am 30. 1. 30.)

Es wird auf Grund der Verschiedenheit der Lagen der Maxima und Minima des ζ-Potentials bei Kataphorese und Strömungspotential die Frage aufgeworfen, ob die elektrokinetischen Potentiale in beiden Fällen identisch seien.

Die elektrokinetischen Erscheinungen umfassen bekanntlich zwei Klassen von Vorgängen: einerseits solche, bei denen sich eine Flüssigkeit längs einer festen Phase verschiebt (Elektroendosmose und deren Umkehrung, das Strömungspotential), andererseits Bewegungen einer dispersen Phase gegenüber der umgebenden Flüssigkeit (Kataphorese und deren Umkehrung, Ströme durch fallende Teilchen). Die Theorien dieser Erscheinungen, wie sie von HELMHOLTZ, SMOLUCHOWSKI, PERRIN[1]) gegeben worden sind und [bis auf Beträge von Proportionalitätsfaktoren[2])] bis heute gelten und bei allen diesbezüglichen Arbeiten herangezogen werden, operieren mit einem bestimmten Grenzflächenpotential, das, bei einem fest gegebenen Phasenpaar, sowohl für die Verschiebung der einen als auch der anderen Phase bestimmend ist und in die Gesetze beider Erscheinungsklassen eingeht. Es ist dies das elektrokinetische, das FREUNDLICHsche ζ-Potential.

Wohl ist erwiesen worden, dass innerhalb einer und derselben Klasse das in einem Vorgang und in dessen Umkehrung auftretende ζ-Potential für ein bestimmtes Phasenpaar ein und dieselbe Grösse darstellt: so (für Elektroosmose und Strömungspotential) von SAXÉN[3]). Hingegen ist unseres Wissens nicht bewiesen, dass es ein und dasselbe ζ ist, das — wieder für eine bestimmte Grenzfläche — sowohl die eine als auch die andere Klasse von Vorgängen bestimmt. Diese — bisher eher stillschweigend gemachte Annahme — erscheint vielmehr im Lichte der weiter unten anzuführenden Tatsachen zweifelhaft.

---

[1]) PERRIN, J. Chim. physique **2**, 601. 1904. [2]) DEBYE und HÜCKEL, Physikal. Z. **25**, 49. 1924. HÜCKEL, Physikal. Z. **25**, 204. 1924. [3]) SAXÉN, Wied. Ann. **47**, 46. 1892.

Vom Kataphoresenpotential einer in wässeriger Elektrolytlösung suspendierten bzw. emulgierten dispersen Phase ist bekannt, dass es vielfach bei manchen Elektrolyten mit deren steigender Konzentration erst wächst, durch ein Maximum hindurchgeht und dann abnimmt.

Als Beispiele seien angeführt: Öltröpfchen[1]), Kollodium[2]), Proteine[2]), Edelmetalle[3]). Das Maximum tritt vorzugsweise bei einwertigen Kationen auf, seltener bei zweiwertigen, hängt auch von der Natur des Anions ab, durch das es hervorgerufen wird. Bei vier- (auch drei-)wertigen Kationen durchläuft das ζ-Potential ein Minimum. Es stellt sich nun heraus, dass, ziemlich unabhängig von der Natur der dispersen Phase, die Maxima und Minima bei Konzentrationen gleicher Grössenordnung der analogen Elektrolyte auftreten, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich (Konzentrationen der Elektrolyte in Millimol pro Liter):

Maxima: Öltröpfchen [Powis[1])]: KCl 1·5. $K_4Fe(CN)_6$ 3.
Kollodium [Loeb[2])]: HCl, H_2SO_4, $NaOH$ 0·3. KCl, $NaCl$, $LiCl$ 4. $Na_4Fe(CN)_6$ 2. $CaCl_2$ 0·5.
Casein [Loeb[2])]: $NaCl$, Na_2SO_4 30. $Na_4Fe(CN)_6$ 0·3.
Paraffinöl [Limburg[4])]: KCl 1.
Paraffinhydrosol [Tuorila[5])]: $LiCl$, $NaCl$, KCl 2.
Kaolin [Tuorila[5])]: $NaOH$ 10.
Gold, Platin, Silber [Thon[3])]: KCl, KBr, KJ, K_2SO_4, $K_4Fe(CN)_6$, $NaOH$ 5.
Decalin [Huizing[6])]: Na_2CO_3 0·7. $K_3Fe(CN)_6$ 0·3.

Minima: Öltröpfchen[1]): $ThCl_4$ 1.
Casein[2]): $LaCl_3$ 4.
Decalin[6]): $ThCl_4$ 0·4.

Die Elektrolytkonzentrationen, bei denen ζ ein Maximum oder ein Minimum hat, liegen also grössenordnungsmässig um ein Millimol pro Liter herum.

Anders bei Bestimmungen des elektrokinetischen Potentials aus Messungen der Strömungspotentiale. Darüber liegen Untersuchungen

---

[1]) Powis, Z. physikal. Ch. **89**, 91. 1915. [2]) J. Loeb, Proteins and theory of colloidal behaviour (J. Gen. Physiol. **5**, 109, 359. 1922/23). [3]) N. Thon, C. r. **187**, 119. 1928. **188**, 253. 1929. [4]) Limburg, Rec. Trav. chim. **45**, 854. 1926. [5]) Tuorila, Kollch. Beih. **27**, 44. 1928. [6]) Huizing, Diss. Utrecht 1928.

vor, vornehmlich an Glaskapillaren[1][2]). Hier findet man die Maxima und Minima des Grenzflächenpotentials bei den Elektrolytkonzentrationen (Millimol pro Liter):

Maxima: FREUNDLICH[1]): KCl 0·0003. $BaCl_2$ 0·0001.
FURUTANI[2]): KCl, $LiCl$, $NaCl$, NH_4Cl, $RbCl$, $CsCl$, KBr, KJ, KNO_3, K_2SO_4, $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ 0·001. $NaOH$ 0·008. KCN 0·003. HCl 0·0003.

Minima: FREUNDLICH[1]): $Th(NO_3)_4$ 0·001.
FURUTANI[2]): $Th(NO_3)_4 \,.\, AlCl_3$ 0·001[3]).

Es ist klar zu ersehen, dass bei diesen Messungen die Maxima bzw. die Minima bei rund tausendmal kleineren Konzentrationen der Elektrolyte liegen als bei der Kataphorese.

Das führt nun auf den Gedanken, dass vielleicht die bisher als identisch angesehenen elektrokinetischen Potentiale der Kataphorese einerseits und der Elektroosmose (und des Strömungspotentials) andererseits, gar nicht identisch seien. In diesem Falle müssten die die Struktur der an eine Elektrolytlösung angrenzenden Flächenschicht behandelnden Theorie[4]) in dem Sinne ausgebaut werden, dass sich daraus für beide Erscheinungsklassen zwei verschiedene elektrokinetische Potentiale ergeben; oder es müsste Lösung des Widerspruchs auf dem Wege gesucht werden, dass die eingangs erwähnten Gesetze[5])[6]), die den Zusammenhang zwischen ζ und den zur Beobachtung gelangenden Grössen schaffen, für jeden Vorgang besonders unter Berücksichtigung der spezifischen Verhältnisse vervollständigt werden.

Zur endgültigen Entscheidung erscheint das vorliegende Material noch nicht hinreichend. Vor allem tun parallele Messungen der Kataphoresengeschwindigkeit und des Strömungspotentials (bzw. der

[1]) FREUNDLICH und RONA, Ber. Berl. Akad. **20**, 397. 1920. FREUNDLICH und ETTISCH, Z. physikal. Ch. **116**, 401. 1925. FREUNDLICH, Trans. Farad. Soc. **22**, 440. 1926. [2]) N. FURUTANI, Adv. Phys. Chem. Kyoto **3**, 23. 1929 (besonders reichhaltig). [3]) Die Zahlenwerte wurden zum Teil den Kurven entnommen und beanspruchen keine Genauigkeit; es handelt sich ja nur um Grössenordnungen. [4]) GOUY, C. r. **149**, 654. 1909. J. Phys. (4) **9**, 457. 1910. Ann. Physique (9) **7**, 129. 1917. SMOLUCHOWSKI in GRAETZ, Handb. d. Elektrizität **2**, 393. 1914. CHAPMAN, Phil. Mag. **25**, 475. 1913. Siehe insbesondere STERN, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924. [5]) PERRIN, J. Chim. physique **2**, 601. 1904. [6]) DEBYE und HÜCKEL, Physikal. Z. **25**, 49. 1924. HÜCKEL, Physikal. Z. **25**, 204. 1924.

Elektroendosmosengeschwindigkeit) an denselben Stoffen not. Im Hinblick auf die angeführte Tatsache, dass, sofern Maxima und Minima des Kataphoresenpotentials überhaupt beobachtet werden[1]), dieselben bei ganz verschiedenartigen Stoffen bei gleicher Grössenordnung der Elektrolytkonzentration auftreten, erscheint uns jedoch eine Verschiedenheit der elektrokinetischen Potentiale der beiden Klassen von Vorgängen sehr wahrscheinlich.

[1]) Der Verfasser hat wohl (C. r. **187**, 119. 1928. **188**, 253. 1929) bei *Pt*, *Au* und *Ag* ausgeprägte Maxima der Kataphoresengeschwindigkeit beobachtet, nicht jedoch bei Graphit (mit denselben Elektrolyten). Dieses Verhalten von ζ wurde mit parallelen Unterschieden im Verlauf der elektromotorischen Potentiale in Zusammenhang gebracht. R. Audubert (Ann. Physique **18**, 5. 1922. J. Chim. physique **23**, 176. 1926) hat auch bei Mastix- und Gummiguttsuspensionen keine Maxima und Minima beobachtet.

Jerusalem, Januar 1930.

Vorläufige Mitteilung.

Über Variabilität des elektrokinetischen Potentialsprungs.

Von

G. Ettisch und A. Zwanzig.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 2. 30.)

In allen bisherigen theoretischen wie experimentellen Untersuchungen über den elektrokinetischen Potentialsprung war diese Grösse unabhängige Variable in einer Funktion. Bei Gegenwart oberflächenaktiver Moleküle neben Elektrolyten ergeben aber Strömungspotentialmessungen, dass jener Potentialsprung eine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit d. h des treibenden Druckes ist. Es ergibt sich daraus eine Reihe von Folgerungen.

Wir sind über die groben Verhältnisse an Phasengrenzen — vorab der Grenze fest–flüssig — durch zahlreiche theoretische wie auch experimentelle Arbeiten einigermassen unterrichtet. Diese Kenntnis bezieht sich aber fast ausschliesslich auf solche Systeme, bei denen in der flüssigen Phase neben den Molekülen des Lösungsmittels sowie gegebenenfalls dessen Ionen in überwiegender Zahl (Fremd-)Elektrolyte vorhanden sind. Es hat sich gezeigt, dass man an dem gesamten Sprung der elektrischen Phasengrenzkraft einen besonderen Teil unterscheiden muss[1]), der dadurch messbar wird, dass man die gerade noch bewegliche Flüssigkeitsschicht tangential gegen die an der festen Phase fixierte verschiebt (ζ-Potentialsprung). Dieser wird wirksam bei der Elektroendosmose, der Kataphorese, dem Strömungsstrom, sowie bei dem „Strom durch fallende Teilchen". In Theorie wie Experiment hat sich dieser Potentialsprung bisher als eine Konstante herausgestellt. So galt für die Wanderungsgeschwindigkeit u nach HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI:

$$u = u(\zeta, E, D, \eta) = \frac{E \cdot D}{4\pi\eta} \cdot \zeta, \tag{1}$$

für die elektroosmotisch überführte Wassermenge v:

$$v = v(\zeta, q, E, D, \eta) = \frac{qED}{4\pi\eta} \cdot \zeta, \tag{2}$$

[1]) FREUNDLICH, Z. Elektrochem. **27**, 505. 1921.

für das Strömungspotential $\mathfrak{E}$:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}(P, D, \eta, \varkappa, \zeta) = \frac{PD}{4\pi\eta\varkappa} \cdot \zeta \tag{3}$$

und für den „Strom durch fallende Teilchen" Φ:

$$\Phi = \Phi(\zeta, G, D, \varkappa, \eta) = \frac{G \cdot D}{4\pi\varkappa\eta} \cdot \zeta. \tag{4}$$

Bei diesen theoretischen wie experimentellen Untersuchungen, wo jedesmal ζ eine unabhängige Variable ist, war aber stets ein einheitliches Lösungsmittel (Wasser oder andere) und fast stets stark dissoziierte Elektrolyte vorausgesetzt und benutzt. Im übrigen kamen ja nur niedrige Konzentrationsbereiche für die Feststellung jenes Potentialsprungs in Frage. Man war also berechtigt, ausser von den Molekülen des Lösungsmittels von der Anwesenheit jeglicher anderer Molekülarten abzusehen. So hatte man relativ einfache, übersichtliche Verhältnisse. Es musste aber die Frage zur Untersuchung gelangen, wie sich diese Phasengrenze verhält, sobald ausser dem Elektrolyt sich auch noch andere Moleküle in hinreichender Anzahl in der Flüssigkeit befanden, vor allem solche, die an der Grenze Flüssigkeit—Luft stark adsorbiert werden, z. B. Alkohole. Derartige Versuche wurden seit November 1928 von uns vorgenommen. In früheren Arbeiten[1]) hatte sich von allen Methoden zur Messung des elektrokinetischen Potentialsprungs die der Strömungspotentiale an definierten einzelnen Kapillaren als die in quantitativer Hinsicht weitaus beste erwiesen. Sie wurde daher auch dieses Mal trotz der experimentellen Schwierigkeiten angewandt. Eine wässerige 10^{-5} norm. *NaCl*-Lösung wurde durch Glaskapillaren

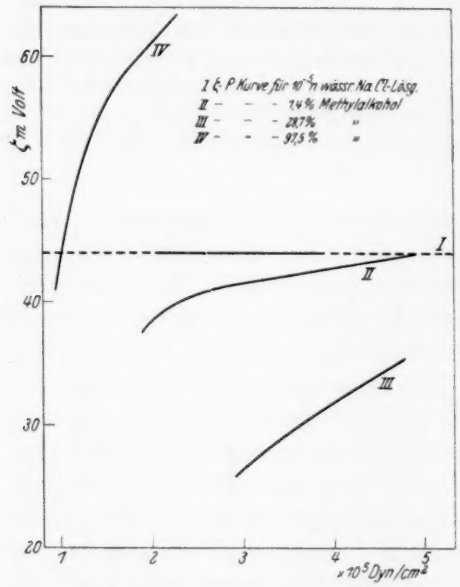


Fig. 1.

[1]) Freundlich und Ettisch, Z. physikal. Ch. **116**, 401. 1925.

hindurchgepresst. Diese wässerige Lösung wurde dann unter steigendem Ersatz des Wassers durch Alkohol in eine rein alkoholische überführt und ebenfalls durch solche Kapillaren hindurchgeschickt. Dabei zeigte sich nun von Anfang an einwandfrei eine Abhängigkeit des ζ-Potentialsprungs vom aufgewendeten treibenden Druck. Die dabei erzielten Effekte lagen weit über der Fehlergrenze der Messanordnung. Die beifolgende Kurve (Fig. 1) zeigt die Verhältnisse am Methylalkohol. Die reine, wässerige *NaCl*-Lösung ergab konstante ζ-Werte. Es hat den Anschein, als ob mit steigendem Druck der Potentialsprung sich einem Grenzwert nähert. Ferner ergab sich, dass das ζ-Potential bei übereinstimmenden Drucken mit steigender Alkoholkonzentration durch einen Extremwert hindurchgeht. Dieses Minimum liegt für Methylalkohol bei etwa 30% Lösung. Von hier ab steigt dann wieder der ζ-Wert mit steigender Alkoholkonzentration. Entsprechende Verhältnisse finden sich bei Äthyl- und Propylalkohol. Beim Propylalkohol kehrt unter hohem Druck und bei hohen Alkoholkonzentrationen der ζ-Potentialsprung seine Richtung um. Die ausführlichen experimentellen Untersuchungen, die im Gange sind, werden für die theoretische Klärung dieser drei Erscheinungen das notwendige Material liefern. Man kann aber wohl bereits hinsichtlich der reinen Druckabhängigkeit des ζ-Potentialsprungs bei konstanter Alkoholkonzentration in Gegenwart oberflächenaktiver Moleküle in der Phasengrenze so viel aussagen, dass sich hier die Vorgänge offenbar in mehreren Schichten abspielen[1]). Der tangentiale Schichtenabriss wird um so näher an der festen Phase liegen, je höhere mechanische Energie beim Strömen aufgewendet wird. (Es wurde dabei streng auf Innehaltung der laminaren Strömungsform geachtet[2]).) Doch wird weiterhin als wesentliches Moment folgendes zu beachten sein. Die Zustände, die sich jedesmal in der Grenzschicht einstellen können, und die ja das jeweils gemessene ζ-Potential bedingen, werden ebenfalls abhängen von der Geschwindigkeit, mit der der Flüssigkeitskern an der festhaftenden Grenzschicht vorbeiströmt. Damit stimmt auch überein, dass der Betrag des Potentialsprungs mit steigendem Druck einem Grenzwert zustrebt. Es ist also für Verhältnisse, die den hier charakterisierten entsprechen (Gegenwart von oberflächenaktiven Molekülen in der Phasengrenze) an die Stelle von (1), (2), (3) und (4) zu setzen:

[1]) Unabhängig von unserer Arbeit ist auch A. v. Buzágh auf Grund eigener, noch unveröffentlichter Versuche zu dieser Vorstellung gelangt. [2]) Siehe hierzu H. Freundlich und G. Ettisch, loc. cit.

$$u = u(\zeta_0, E, D, \eta) = \frac{ED}{4\pi\eta} \cdot \zeta_0 , \tag{5}$$

wo $\zeta_0 = \zeta_0(E)$, der elektrokinetische Potentialsprung, also eine Funktion des angelegten Feldes ist,

$$v = v(\zeta_0, q, E, D, \eta) = \frac{q \cdot E \cdot D}{4\pi\eta} \cdot \zeta_0 , \tag{6}$$

wo $\zeta_0 = \zeta_0(E)$ wie bei (5),

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}(\zeta'_0, P, D, \eta, \varkappa) = \frac{P \cdot D}{4\pi\eta\varkappa} \cdot \zeta'_0 , \tag{7}$$

wo $\zeta'_0 = \zeta'_0(P)$, der elektrokinetische Potentialsprung, also eine Funktion des treibenden Druckes ist,

$$\Phi = \Phi(\zeta'_0, G, D, \varkappa, \eta) = \frac{G \cdot D}{4\pi\varkappa\eta} \cdot \zeta'_0 , \tag{8}$$

wo $\zeta'_0 = \zeta'_0(G)$, der elektrokinetische Potentialsprung, also eine Funktion des Teilchengewichts ist.

Bei der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit wie auch der elektrosmotischen Wasserüberführung muss also eine Abhängigkeit des ζ-Potentialsprungs von dem angelegten Felde sich ergeben, und bei dem „Strom durch fallende Teilchen" eine solche vom Gewicht des Teilchens. Umgekehrt ist es also nicht zulässig, bei Versuchsbedingungen wie den hier dargelegten, das ζ-Potential aus (1), (2), (3) oder (4) als eine Konstante auszurechnen. Man erhält vielmehr alsdann allein die ζ_0- bzw. ζ'_0-Werte, wie sie aus (5), (6), (7) oder (8) hervorgehen. Das wird von Bedeutung sein etwa bei Bestimmung (z. B. mittels der Kataphorese) der Herabsetzung dieses Potentialsprungs in solchen Systemen, wo neben dem herabsetzenden Elektrolyten noch oberflächenaktive Moleküle vorhanden sind. Auch für die Fragen der Sensibilisierung und Schutzwirkung kommt derartiges in Betracht. Die ausführliche Veröffentlichung über diese Versuche wird — nach ihrem Abschluss — an dieser Stelle erfolgen.

Bücherschau.

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Unter Mitarbeit von H. Lenz. Bd. 9, I. Teil. XIII + 484 Seiten mit 157 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. Preis geh. M. 42.60, geb. M. 44.60.

Der vorliegende Band vereinigt vier Beiträge über hohe und tiefe Temperaturen, über Gasverflüssigung, Wärmeleitung und Wärmestrahlung. Von diesen stehen die ersten beiden sachlich in einem teilweise engen Zusammenhang, sind aber ohne Bezugnahme aufeinander abgefasst. Sie stehen bezüglich der Behandlung des Gegenstands in einem starken Gegensatz. H. v. Wartenberg behandelt auf 44 Seiten die Erzeugung und Messung von hohen sowie tiefen Temperaturen. In knappster Schreibweise — beinahe Telegrammstil — wird eine grosse Menge Material gebracht, aus dem die reiche Erfahrung des geschickten Experimentators spricht und das deshalb für die Technik der Laboratoriumsarbeit besonders wertvoll ist.

Der folgende Beitrag von H. Lenz über Gasverflüssigung und ihre theoretischen Grundlagen ist in der Darstellung ziemlich breit. Nach elementaren Ausführungen über kritischen Punkt, Zustandsgleichung und korrespondierende Zustände, die sich wohl durch Hinweise auf andere Bände des Handbuchs hätten ersetzen lassen, wird der Joule-Thomson-Effekt eingehend behandelt, wobei der Verfasser vielfach sich eng an die ausgezeichneten Arbeiten von H. Hausen über den Gegenstand anschliesst, ebenso wie auch bei der Erörterung über die Gasverflüssigungsverfahren in dem die Technik der Gasverflüssigung behandelnden zweiten Kapitel. Hier wird auch die Verflüssigung von Wasserstoff und Helium behandelt und die Einrichtungen der Kältelaboratorien in Leiden und in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin eingehend beschrieben. In einem weiteren Kapitel über die technischen Anwendungen wird über die Zerlegung der Luft durch Rektifikation, die Gewinnung der Edelgase, die Anwendung von Sauerstoff und Stickstoff, sowie auch über die Gewinnung von Wasserstoff aus Koksofengas referiert. Der Verfasser hat sich dabei bemüht, ein vollständiges Bild von dem Anwendungsgebiet der Gasverflüssigung zu geben. Weniger befriedigend ist die sprachliche Behandlung dieses Abschnitts; insbesondere lässt die Ausdrucksweise an manchen Stellen die Präzision vermissen, die man bei einem Handbuch vom Range des vorliegenden erwartet.

Bei dem dritten Beitrag „Wärmeleitung" von Knoblauch und Reiher ist sehr zu begrüssen, dass die Verfasser sich nicht auf die eigentliche Wärmeübertragung durch Leitung in vollkommen ruhenden Körpern beschränken, sondern das Problem des Wärmeübergangs viel allgemeiner und umfassender behandeln. Hierzu gehört der Wärmeübergang durch Mitführung, der bei allen Wärmeaustauschvorgängen, an denen Flüssigkeiten und Gas beteiligt sind, eine wesentliche Rolle spielt und der Gegenstand zahlreicher neuerer Arbeiten der technischen Physiker ist. Auch der Wärmeübergang durch Strahlung wird in den Kreis der Betrachtung einbezogen. In der durch grosse Klarheit ausgezeichneten Darstellung wird bewusst die technische Seite des Gebiets in den Vordergrund gerückt, wobei allerdings die rein physikalische mitunter wohl etwas zu kurz kommt.

Die Wärmestrahlung in einer Darstellung von vollendeter Meisterschaft aus der Feder von W. Wien und C. Müller beschliesst den Band. Die thermodynamische und statistische Theorie der Strahlung wird auf einem Raum von 40 Seiten mit bewunderungswürdiger Knappheit und Klarheit behandelt. Im folgenden Abschnitt werden die Methoden der Strahlungsmessungen ausführlich beschrieben. Zwei Kapitel über die Prüfung der Strahlungsgesetze und die Bestimmung der Konstanten (Gesamtstrahlung von C. Müller und Energieverteilung im Spektrum von W. Wien) mit Anführung eines wertvollen Zahlenmaterials bilden den Schluss. Ein gutes Bild von W. Wien schmückt den Band.

F. Pollitzer.

Handbuch der allgemeinen Chemie. Bd. VIII: Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation, von R. Kremann und Robert Müller. 1. Teil: Elektromotorische Kräfte. XVI + 891 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Preis brosch. M. 81.—, geb. M. 85.—.

Über ein Buch, insbesondere ein Handbuch, das, wie die vorliegende erste Hälfte des Werkes von Kremann und Müller, seine Aufgabe und seinen Zweck in jeder Weise erfüllt, ein langes Referat zu schreiben, ist schwer. Was bleibt dem Referenten übrig zu sagen, wenn das Buch innerhalb eines wohlüberlegten Rahmens auf jede Frage eine dem Stande der Forschung angemessene Antwort gibt? Und dieser Rahmen ist nicht eng, denn es ist der Plan des Buches „ein Nachschlagewerk zu schaffen, das sich von anderen gleicher Art vornehmlich dadurch" unterscheidet, „dass keine grundsätzlich einseitige Bevorzugung in der Art des Elektrolyten und des Materials der Elektroden, z. B. etwa wässeriger Lösungsmittel und einheitlicher Elektroden", stattfindet, „sondern die Erscheinungen der elektromotorischen Kräfte, der Elektrolyse und Polarisation bei Verwendung von verschiedenen Lösungsmitteln, einschliesslich von geschmolzenen Salzen, bzw. bei Verwendung bzw. Erzeugung von Elektroden, solche aus reinen Metallen und aus Legierungen derselben gleichmässig behandelt werden."

Dass man in manchen Einzelheiten vielleicht eine breitere, insbesondere kritischere, in anderen eine etwas andere oder kürzere Darstellung vorziehen würde, kann nicht als Vorwurf betrachtet werden, ebensowenig die Tatsache, dass die Autoren in manchen Kapiteln sich unter bewusstem Verzicht auf Originalität an die besten Darstellungen, die der Gegenstand schon durch andere Autoren gefunden hat, anlehnen; im Gegenteil: Gerade dies entspricht dem Wesen des Handbuches. Reiches Tabellenmaterial, sowie reiche, wenn natürlich auch nicht vollständige, sorgfältig bis in die allerjüngste Zeit fortgeführte Literaturangaben geben dem Buch einen erhöhten Wert. Nicht unerwähnt dürfen die sorgfältig bearbeiteten, sehr umfangreichen (69 halbgespaltene Seiten!) Register bleiben, die die Benutzung des Buches wesentlich erleichtern, ja in gewissem Sinne erst ermöglichen, und einen Vorzug bilden, den manche andere Handbücher (leider) in ähnlichem Umfange nicht im entferntesten aufzuweisen haben.

Man kann dem angekündigten zweiten Band des Werkes, der Elektrolyse und Polarisation behandeln wird, nichts Besseres wünschen, als dass er sich dem ersten in würdiger Weise anschliesst. *K. Söllner.*

Oxydations- und Reduktionspotentiale, von L. MICHAELIS. Julius Springer, Berlin. Preis M. 12.80, geb. M. 14.40.

Das Buch ist in zwei Teile gegliedert, den theoretischen Teil und die physiologischen Anwendungen.

Zunächst werden die Begriffe von Oxydation und Reduktion erläutert, die Geschichte ihrer Entstehung und ihre Bedeutung für die Lebensvorgänge beleuchtet. Die Frage nach der Grösse der Oxydations- und Reduktionskräfte führt auf die verschiedenen Möglichkeiten ihrer Messung, und damit zur Messung der elektromotorischen Kräfte. Die Berechnung dieser „Redox"potentiale wird theoretisch auf zwei Wegen abgeleitet, danach die Definition der Redoxnormalpotentiale gegeben und das Verhalten von Redoxsystemgemischen und die Begriffe der Nachgiebigkeit eines Redoxsystems und des Neutralpunktes erörtert. An die Studien über die anorganischen Systeme unter Berücksichtigung der Aktivitätstheorie und unter Hinweis auf den Einfluss der Komplexbildung schliesst sich die Betrachtung der organischen Redoxsysteme an, wobei das wichtige Chinon—Hydrochinonsystem als Beispiel gewählt ist, und die Vorstellung vom atomistischen Mechanismus der Farbstoffveränderungen wirft das Problem des Zusammenhangs zwischen Oxydationspotential und Färbung auf. Die Abhängigkeit des Redoxpotentials von der Wasserstoffionenkonzentration führt zu den komplizierten Dissoziationsverhältnissen bei den organischen Säuren und zeigt einen Weg, den Wert der Dissoziationskonstanten aus Redoxpotentialmessungen zu erschliessen. Eine Zusammenfassung legt die verschiedenen Massstäbe der Redoxkräftemessung sowie die Gesamtheit der Faktoren fest, die zur Messung von Redoxkräften notwendig sind.

Für die irreversiblen Oxydationen und Reduktionen, die der elektromotorischen Messung nicht zugänglich sind, und die aber gerade in der organisierten Natur vorzuherrschen scheinen, präsentiert sich als Ersatz die indirekte Messung der „scheinbaren Redoxpotentiale" im Sinne CONANTS, wobei die Gründe für die Irreversibilität mancher Oxydationsvorgänge studiert werden.

Im zweiten Teil des Buches, der sich mit den physiologischen Anwendungen der Redoxpotentialmessung beschäftigt, sind zunächst definierte Systeme betrachtet: Die Sulfhydrilsysteme, insbesondere das Cystein, das Glutathion, die Blutstoffderivate usw., mit eingehender Schilderung ihres Verhaltens bei der Messung und der Versuche, die experimentellen Ergebnisse zu erklären, und in stetiger Frage nach der Bedeutung für die Lebensvorgänge. Danach werden die Methoden der Redoxkraftmessung in physiologischen Systemen von EHRLICH bis zur jüngsten Zeit diskutiert, und dabei eingehender die Versuche an der einzelnen Zelle dargestellt.

Das Buch ist in flüssigem Stile geschrieben und vermag dem Biologen einen übersichtlichen Einblick nicht nur in die Probleme der Redoxpotentialmessung sondern auch in zahlreiche verwandte Gebiete der modernen Physikochemie zu bieten. Der Stoff ist klar geordnet und besonders bei biologischen Fragen in treffenden ansprechenden Vergleichen und überzeugenden Folgerungen nähergebracht, wenn auch diese Darstellungsweise nicht in dem ganzen Werk vorherrscht. Z. B. ist einer Ableitung der Redoxpotentialberechnung ohne Rücksicht auf das Wassergleichgewicht die übliche Darstellung mit strenger Einführung des Massenwirkungsgesetzes unbedingt vorzuziehen.

Die grosse Entfernung des Autors vom Verlag hat eine Menge Druckfehler sich einschleichen lassen, so findet sich z. B. stets FREDENWALD statt FREDENHAGEN, aber auch in den angeführten Beispielen stört eine ganze Anzahl von Rechenfehlern.

Das Verdienst die schwierige Materie der physikochemischen und biologischen Redoxpotentialforschung, die sich in vollem Fluss befindet und deren Literatur überall verstreut ist, als erster zu einem Werk zusammengefasst zu haben, soll MICHAELIS voll anerkannt werden, und es sei dem Buch, wenn die kleinen Mängel beseitigt sind, eine baldige Neuauflage von einheitlichem Gepräge gewünscht.

Harnapp.

The Passage of Electrons through Surfaces and Surface Films, by R. H. FOWLER. 21 Seiten mit 12 Figuren. Humphrey Milford, Oxford University Press 1929.

Die kleine Schrift ist die Wiedergabe eines an der Universität Oxford gehaltenen Vortrags; eine ungemein klare, durch viele anschauliche Figuren belebte Zusammenfassung der wichtigsten quantenmechanischen Untersuchungen, welche vornehmlich von FOWLER selbst und seinen Mitarbeitern auf dem Gebiet des Elektronendurchgangs in den letzten Jahren entwickelt wurden. *F. London.*

Rhythmische Phänomene der Erdoberfläche, von HENNING KAUFMANN. V und 346 Seiten mit 15 Figuren. 8°. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1929. Preis geh. M. 14.—, geb. M. 16.—.

„Ein Versuch, die allen morphologischen Phänomenen gemeinsamen Grundprobleme zu erörtern . . .", in einigen Kapiteln eine dankenswerte Zusammenstellung von Beobachtungen, Erklärungsversuchen und Theorien — oft stärksten Widerspruch erweckend — im Ganzen eine anregende Lektüre. *v. Simson.*

Hydrogen Ions, by H. T. S. BRITTON. Their Determination and Importance in pure and industrial Chemistry. (Vol. III of a Series of Monographs on applied Chemistry, under the Editorship of E. HOWARD-TRIPP.) XIV und 515 Seiten mit 108 Figuren. Chapman and Hall, Ltd., London 1929. Preis sh 25.—.

Dieses Buch ist von einem Praktiker und für Praktiker geschrieben. Es enthält eine Menge nützlicher Dinge und gibt insbesondere eine reichhaltige Übersicht über eine grosse Zahl praktischer Anwendungen der p_H-Bestimmungen. Eine kurze theoretische Einleitung ist nicht ganz frei von Unklarheiten. Die praktischen Teile lassen die ausgedehnte eigene experimentelle Erfahrung des Verfassers deutlich erkennen. Es werden zunächst die praktisch wichtigsten Elektroden besprochen: H_2-Gaselektrode, Chinhydron-, Sauerstoff- bzw. Luftelektroden, Metall-Metalloxydelektroden und die Glaselektrode, wobei die im englischen Sprachgebiet entwickelten Formen — dem Zweck des in erster Linie für englisch sprechende Benutzer geschriebenen Buches entsprechend — bevorzugt geschildert werden, was auch für die Anordnungen zur EMK-Messung gilt. Ausführlich geht Verfasser auf die elektrometrische Titration ein. Die Zusammenstellung der verschiedenen Pufferlösungen und Bemerkungen über colorimetrische Bestimmungen der p_H leiten über zu der Behandlung verschiedener Anwendungsgebiete. Um einen Überblick über diesen charakteristischen Teil des Buches zu geben, seien von diesen Themen genannt: Fällung von Hydroxyden, von basischen Salzen (Chromaten, Boraten,

Carbonaten, Silicaten, Phosphaten); Herstellung von galvanischen Metallüberzügen; Prozesse der Lederherstellung, der Zuckerindustrie, der Zellstoff- und Papierfabrikation und der Brauerei; Untersuchung von Milch und von Backteigen; Wasseruntersuchung; Korrosion; landwirtschaftliche Bodenuntersuchung; Textilindustrie, Färberei; Schwimmaufbereitung von Erzen usw. — Während das Buch für die Einführung in die Theorie und Technik der p_H-Bestimmung vor den zum Teil sehr sorgfältig geschriebenen deutschen Monographien (z. B. dem Buch von MISLOWITZER) einen Vorzug nicht beanspruchen kann, wird es durch seine Zusammenfassung vieler, sonst in der Literatur weit zerstreuter Anwendungen für den praktischen Chemiker beim kritischen Gebrauch von Nutzen sein können. Die Ausstattung ist sehr solide und der Preis angemessen. *L. Ebert.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von E. ABDERHALDEN. Abt. V, Methoden zum Studium der Funktionen der einzelnen Organe des tierischen Organismus, Teil 2, Heft 13. Lieferung 305. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1929. Preis M. 11.—.

Die vorliegende Lieferung des ABDERHALDENschen Handbuchs enthält fünf Beiträge. In dem ersten wird von A. GURWITSCH die Methodik der mitogenetischen Strahlenforschung auf 70 Seiten behandelt. Der Entdecker dieser seltsamen biologischen Strahlungsart, deren Untersuchung schon jetzt ausserordentlich interessante Ergebnisse gezeitigt hat, beschreibt in dem ersten Hauptteil die verschiedenen Detektoren, insbesondere die Zwiebelwurzel und die Hefe, in dem zweiten Hauptteil die Sender, hier wieder zunächst ausführlich die Zwiebelwurzel, dann Hefe, Organbreie und -säfte, sowie die künstlichen Lichtquellen. Der Artikel wird für alle, die über die mitogenetische Strahlung arbeiten, von massgebender Bedeutung und ein sicherer Führer sein. — In dem zweiten Beitrag wird von K. O. HENCKEL auf 7 Seiten die Veraschung mikroskopischer Schnitte beschrieben. — E. JANTZEN und H. SCHMALFUSS besprechen auf 49 Seiten das schonende Eindampfen bei niederen Temperaturen. Die Verfasser schildern in ausführlicher Weise die theoretischen und praktischen Grundlagen, wobei sie auch manchem älteren präparativ arbeitenden Chemiker Neues zu sagen haben. Es wäre zu wünschen, dass die Kenntnis dieses Stoffes dem Studierenden der Chemie recht früh in Fleisch und Blut überginge; er wird dann zweifellos viel Zeit gewinnen und sich viele Mühe ersparen können. Zwei grosse tabellarische Übersichten erleichtern das Zurechtfinden und die Auswahl der jeweils geeigneten Bedingungen. — Zwei speziellere Gebiete werden, ebenfalls in recht anschaulicher Form von P. VONWEILER und A. VANNOTTI, die Kapillaroskopie mit starken Vergrösserungen (34 Seiten), und von H. PFEIFFER, der isoelektrische Punkt (IEP) von Protoplasten und seine Ermittlung, abgehandelt (34 Seiten). *K. Lohmann.*

Das Fermentproblem. Zugleich Einführung in die Chemie der Lebenserscheinungen. Von ANDOR FODOR. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. XI und 283 Seiten mit 12 Figuren. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929. Preis geh. M. 20.—, geb. M. 22.—.

Der Verfasser hat versucht, das im Titel wiedergegebene „Fermentproblem" in einem knappen Rahmen zusammenzufassen und zur Darstellung zu bringen.

Im allgemeinen ist dies Ziel durch eine straffe Unterteilung erreicht, und oft sind die wesentlichen Punkte in recht geschickter Form hervorgehoben worden. In dem 1929 erschienenen Buche ist die Originalliteratur nur bis spätestens 1925/26 im Zusammenhang verwertet; manche Stellen entsprechen daher nicht dem heutigen Stand der Forschung. *K. Lohmann.*

Die Fermente und ihre Wirkungen, von Carl Oppenheimer. Fünfte, völlig neu bearbeitete Auflage. Bd. 4: Die Technologie der Fermente. 1. Halbband 357 Seiten, 2. Halbband 370 Seiten. Georg Thieme, Leipzig 1929. Preis geh. M. 75.—, geb. M. 83.—.

Mit dem vorliegenden vierten Bande ist das grossangelegte Werk der „Fermente und ihre Wirkungen" abgeschlossen. Während der dritte Band die Methodik der im Laboratorium üblichen Methoden behandelte, zielt der vierte Band, „Die Technologie der Fermente", mehr auf das Interesse der Industrie ab. Doch wird auch der rein wissenschaftlich Tätige manche Anregung aus dem Buche schöpfen und manche praktische Handhabung erlernen können, besonders in den Fällen, wo es sich um grössere Versuchsansätze handelt. Im allgemeinen sind die verschiedenen Beiträge in der Weise verfasst, dass der technischen Praxis ein kürzerer theoretischer Teil vorangeht. Da eine eingehende Schilderung des Inhalts den Rahmen eines Referats überschreiten würde, sollen hier nur die einzelnen Beiträge aufgezählt werden.

Der Band ist in zwei Halbbände aufgeteilt, von denen jeder einzeln käuflich ist. Der erste Halbband ist ausschliesslich von A. Hesse geschrieben (357 Seiten). Er behandelt die enzymatische Technologie der Gärungsindustrien und stellt nicht nur äusserlich, sondern auch dem Inhalt nach ein selbständiges Werk dar. Es ist in fünf Hauptgruppen unterteilt: 1. Über Enzyme und ihre Substrate beim Mälzen und Maischen, 2. Gerste als Braumaterial, 3. Malzbereitung, 4. Herstellen und Gewinnen der Würze, 5. Malzbereitung und Maischen im Brennereigewerbe und verwandten Gewerben. — An dem zweiten Halbband sind eine grössere Anzahl von Autoren beteiligt. Von E. Hoyer wurde der Artikel „Fermente in der Fettindustrie" geschrieben, von W. Grimmer „Fermente in der Milchwirtschaft", von O. Gerngross „Fermente in der Lederindustrie" und „Fermente in der Gelatine- und Leimindustrie", von P. Bergell und H. Carls „Fermente in der pharmazeutischen Industrie", von A. Hesse „Fermente in der Malzextraktindustrie", „Fermente in der Textilindustrie", „Fermente in der Nahrungsmittelindustrie". *K. Lohmann.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.